Chem. 210 h

Liebig

Chem. 210 h-9

<36622191090019 S

<36622191090019

Bayer. Staatsbibliothek

Chem. 210 ±

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,
Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Bearbeitet in Verbindung

mit mehren Gelehrten

und redigirt

von

Dr. H. v. Fehling,
Professor der Chemie in Stuttgart.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Neunten Bandes erste und zweite Lieferung.
(In der Reihe die sechsundfunfzigste und siebenundfunfzigste Lieferung.)

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1 8 6 4.

174 - D.

Ankündigung.

Die neue Auflage des Handwörterbuches der Chemie **erstreckt sich zunächst nur auf die beiden ersten Bände der ersten Auflage (A—E), welche schon früher durch Supplemente ergänzt, jetzt eine ganz neue Bearbeitung fanden. An sie lehnen sich der dritte und die folgenden Bände, welche erst in neuerer Zeit erschienen, in erster Auflage an.**

Da ein rasches und regelmässiges Erscheinen des Schlusses des Werkes (U — Z) geboten ist, Herr Professor Kolbe durch anderweitige Arbeiten aber vielfach in Anspruch genommen wird, hat auf den Wunsch desselben Herr Professor v. Fehling die Redaction auch des Schlussbandes übernommen. Der vorliegenden ersten und zweiten Lieferung des neunten Bandes (als Schlussband) werden die weiteren schnell folgen, und wir können daher den Schluss dieses, von den Professoren v. Liebig, Poggendorff und Wöhler begonnenen grossartigen Werkes, wie es Deutschland allein aufzuweisen hat, nun in kürzester Frist mit Sicherheit zusagen.

Der ausserordentliche Nutzen eines Wörterbuches der Chemie tritt in dem Prospectus, sowie in dem Werke selbst, klar hervor, ja es ist ein solches Werk für unsere Zeit, der das Studium und die praktische Anwendung der Chemie in den verschiedensten Sphären des Lebens so unabweisbares Bedürfniss geworden ist, nicht zu entbehren.

Der grosse Namen, welchen sich das Werk seit seinem ersten Erscheinen erworben, die weite Verbreitung, welche es gefunden, lassen erwarten, dass auch die neue Auflage der beiden ersten Bände, unter Betheiligung der ausgezeichnetsten Kräfte, den verdienten Beifall finden wird.

Das Werk ist durch zahlreiche Abbildungen in Holzstich illustrirt; der erste Subscriptions-Preis jeder Lieferung von 8 Bogen in I xikon-Format ist $^2/_3$ Thlr.

Braunschweig, im December 1863.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der Artikel in den vorliegenden (sechsundfunfzigsten und siebenundfunfzigsten) Lieferungen des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	bezeichnet:	*Fe.*
Professor Dr. von Gorup-Besanez in Erlangen	»	*G.-B.*
Dr. Hofacker in Stuttgart	»	*Hr.*
Professor Dr. Kenngott in Zürich	»	*K.*
Professor Dr. Kopp in Giessen	»	*Kp.*
Professor Dr. Pettenkofer in München	»	*Pt.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

Papier
aus der Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,

Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Bearbeitet in Verbindung

mit mehren Gelehrten

und redigirt von

Dr. H. v. Fehling,

Professor der Chemie in Stuttgart.

Bayerische Staatsbibliothek München

Neunter Band.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1864.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in englischer und französischer Sprache, sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS

Bayerische Staatsbibliothek München

U.

Ueberbromätherid, Ueberchlorätherid, nicht gebräuchliche Benennung für Dreifach-Bromvinyl oder Dreifach-Chlorvinyl (s. Bd. IV, S. 563).

Ueberbromsäure ist noch nicht bekannt.

Ueberchloräther oder **Perchloräther** synonym für das Endproduct der Einwirkung von Chlor auf Aethyloxyd (Acetyloxybichlorid 2. Aufl. Bd. I, S. 126 u. 211).

Ueberchlorkohlensäureäther synonym für das fünffach gechlorte kohlensaure Aethyloxyd (s. Bd. IV, S. 472).

Ueberchlorrubian. Ein weisses krystallisirbares Zersetzungsproduct zunächst des Chlorrubians oder des Rubians bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor; seine Zusammensetzung ist = $C_{44}H_9Cl_9O_{15}$, es ist von Schunck[1]) dargestellt. *Fe.*

Ueberchlorsäure s. unter **Chlor** (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1185). Diese Säure und ihre Verbindungen sind in neuester Zeit von Roscoe[2]) untersucht.

Ueberchromsäure s. unter **Chromsäuren** 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1233.

Uebergangskalk und **Uebergangsschiefer,** syn. **Grauwackenkalk** und **Grauwackenschiefer,** s. unter Grauwacke.

Uebergoldsäure. Figuier[3]) glaubt, dass noch ein höheres Oxyd als das Goldoxyd AuO_3 existirt, welches eine Säure ist, und sich bilden soll beim Kochen von Goldoxyd mit Kalilauge, indem dieses Oxyd dabei zerfällt in unlösliches Goldoxydul und gelöst bleibende Uebergoldsäure; sicher ist die Existenz einer solchen Säure nicht nachgewiesen.

Ueberharnsäure nennt Unger[4]) ein Zersetzungsproduct von Guanin mittelst chlorsaurem Kali und Salzsäure; Berzelius nennt diesen Körper Guansäure (s. unter Guanin Bd. III, S. 726).

Strecker[5]) erhielt durch Behandeln von Guanin mit chlorsaurem Kali und Salzsäure Parabansäure (ausserdem Oxalsäure, Xanthin

[1]) Chem. Gaz. Septb. 1855, Nro. 310, p. 357; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 157. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 346; Bd. CXXIV, S. 124. — [3]) Journ. de pharm. 1844, T. 5, p. 447. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 69. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 15.

und Harnstoff), aber keinen Unger's Ueberharnsäure entsprechenden Körper.

Ueberjodsäure s. unter Jodsäure Bd. IV, S. 89.

Ueberkohlensäure *Acide percarbonique* nennt Laurent[1]) eine Säure $C_4H_2O_{12}$, welche sich zur Kohlensäure $C_4H_2O_{10}$ verhält wie die Unterschwefelsäure $S_4H_2O_{12}$ zur schwefligen Säure $S_4H_2O_{10}$; er nimmt die ganz hypothetische Percarbonsäure in verschiedenen Verbindungen an.

Uebermangansäure s. unter Mangansäure.

Uebermargarylsäure nannte Bromeis[2]) ein unvollständig untersuchtes Product der Einwirkung von Bleihyperoxyd auf Margarinsäure, dessen Hydrat $HO . C_{34}H_{33}O_4$ sein soll (s. Bd. V, S. 128).

Uebermesitylschwefelsäure. Ein Product der Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 81).

Uebermolybdänsäure s. unter Molybdänsäure.

Ueberosmiumsäure, von der Formel OsO_5, hat Fremy[3]) nach seiner Angabe dargestellt.

Ueberoxyd, Ueberoxydul, syn. Hyperoxyd, Hyperoxydul (s. unter Oxyde Bd. V, S. 824).

Ueberpectinsäure s. bei pectiniger Säure Bd. VI, S. 118.

Uebersättigung von Auflösungen, übersättigte Lösungen, s. unter Auflöslichkeit 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 551.

Uebersalpetrige Säure. Barreswill[4]) hält die blaue Flüssigkeit, welche man durch Sättigen von Untersalpetersäure mit Stickoxyd erhält, für eine eigenthümliche Oxydationsstufe des Stickstoffs von der Zusammensetzung N_2O_7; wahrscheinlich enthielt der Körper salpetrige Säure und Untersalpetersäure.

Ueberschwefelblausäure, Ueberschwefelcyanwasserstoff, syn. Xanthanwasserstoffsäure (s. d. Art.).

Ueberschwefelblei, Johnstonit, *Supersulfuret of Lead.* Das Mineral scheint nur ein Gemenge von Bleiglanz mit etwas Schwefel zu sein, ein Bleiglanz, aus welchem durch Zersetzung etwas Blei ausgeschieden und fortgeführt wurde, Schwefel aber zurückblieb. Die Menge desselben ist gering und wechselnd, wie die Angaben von Johnston[5]) über das von Dufton in England, von Thomson[6]) über ein Mineral aus Irland zeigen. Solche Gemenge sind derb und mehr oder

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p. 635. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 70. — [3]) Compt. rend. Tom. XXXVIII, p. 1008; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 644. — [4]) Compt. rend. T. XXIII, p. 609. — [5]) Phillips Min. p. 352; N. Jahrb. f. Min. 1834, S. 55. — [6]) Dessen Outlines T. I, p. 552.

weniger erdig, dunkelbleigrau und entzünden sich in der Kerzenlichtflamme dann mit blauer Flamme fortbrennend. Umwandlungsproducte dieser Art finden sich an mehreren Orten, und W. Haidinger[1], der das von Dufton Johnstonit nannte, sprach sich für die Pseudomorphose aus, welche aus Bleiglanz zuletzt Anglesit oder auch nur Schwefel erzeugt. In dem Mineral von Neu-Sinka bei Fogaras in Siebenbürgen, welches C. v. Hauer[2] untersuchte, fand sich zur Hälfte schwefelsaures Bleioxyd neben dem noch übrigen Bleiglanz und Schwefel. *K.*

Ueberspiräasäure nennt Berzelius[3] die Salicylsäure.

Uebertalgsäure, so bezeichnet Schubarth die Hydrostearinsäure *Acide hydrostearique* von Fremy, welche durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Talgsäure entsteht, ähnlich wie Hydromargarinsäure und Hydroleïnsäure (s. d. Art. Bd. III, S. 951).

Uebervanadinsäure s. unter Vanadinsäure.

Uigit nannte Heddle[4] ein Mineral von Uig auf dem Eilande Skye, welches von Analcim und Faröelit begleitet in Mandelstein vorkommt. Es enthält nach seiner Analyse 52,40 Kieselsäure, 17,98 Thonerde, 9,97 Kalk, 0,36 Magnesia, 0,03 Kali, 1,40 Natron, 17,83 Wasser, scheint dem Desmin nahe verwandt und stellt eine garbenförmige Platte dar von weisser bis lichtgelber Farbe, ist perlmutterartig glänzend, hat die Härte = 5,5 und das specif. Gewicht = 2,284. Vor dem Löthrohre schmilzt es ruhig und leicht zu einem undurchsichtigen Email. *K.*

Ulexit, syn. Borocalcit.

Ullico. Man hat versucht *Ullico tuberosus* in Holland im Grossen zu cultiviren, und die Wurzel als Ersatz für Kartoffel zu benutzen. 100 Thle. der frischen Wurzel enthalten 87,9 Wasser, 10,95 organische Substanz und 1,15 Asche. 100 Thle. der Trockensubstanz enthalten 3,1 Thle. Fett (grösstentheils krystallisibar), 29,4 Fruchtzucker (mit Extractivstoff und etwas Harz), 4,0 Gummi, 33,3 Stärkmehl, 11,9 festes Eiweiss, 18,3 Cellulose und andere lösliche Substanzen. Die trockene Wurzel enthält 2,6 Proc. Stickstoff, wonach sich nahe 17 Proc. eiweissartige Körper berechnen. Die Asche enthält Kalk, Eisenoxyd, Natron, Schwefelsäure, viel Phosphorsäure, Chlor und Kohlensäure neben wenig Magnesia, Kali und Kieselerde (Mulder und Schablée[5]). *Fe.*

Ullmannit, Antimonnickelkies, Nickelantimonkies, Antimonnickelglanz, Nickelantimonglanz, Nickelspiessglanzerz, antimonischer Markasit, eutomer Kobaltkies, Antimonnickel, *Antimoine sulfuré nickelifère*, Antimonialnickel. Derselbe scheint wesentlich der Formel $NiSb + NiS_2$ zu entsprechen, wie die Analysen des von der Landskrone im Siegenschen nach H. Rose[6] zeigen, doch findet sich auch Arsen darin das Antimon theilweise vertretend, wie die Analysen des von der Grube „Aufgeklär-

1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. 1854, S. 888. — 2) Ebendaselbst. — 3) Berzel. Jahresber. Bd. XIX, S. 514. — 4) N. Jahrb. f. Min. 1858, S. 823. — 5) Scheik, Onderz. T. V, 7. Stuck, p. 422; Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXV, S. 184; Pharm. Centralbl. 1851, S. 269. — 6) Pogg. Ann. Bd. XV, S. 590.

tes Glück" bei Eisern im Westerwald nach Ullmann[1]), des von der Grube „Friedrich Wilhelm" zu Freusburg im Westerwald nach Klaproth[2]), und des von der Grube „Albertine" bei Harzgerode am Harz nach C. Rammelsberg[3]) zeigen, weshalb der Letztere[4]) diese als Antimon-Arsenicknickelglanz trennte. Der Ullmannit krystallisirt tesseral, Octaëder mit Hexaëder und Rhombendodekaëder in Combination zeigend, wogegen M. Hörnes[5]) auch ein Dyakishexaëder beobachtete. Er findet sich gewöhnlich derb, mit krystallinisch körniger Absonderung, bis dicht und eingesprengt, hat deutliche Spaltbarkeit parallel dem Hexaëder, unebenen bis muschligen Bruch, ist bleigrau bis stahlgrau, läuft graulichschwarz und bunt an, ist metallisch glänzend und undurchsichtig, hat schwarzen Strich, ist spröde, hat die Härte = 5,0 bis 5,5 und das specif. Gewicht = 6,2 bis 6,5. Im Glasrohre erhitzt, giebt er Antimonrauch und schweflige Säure, auf Kohle schmilzt er vor dem Löthrohre und dampft stark zum Theil Arsengeruch entwickelnd und giebt ein graues sprödes Metallkorn, welches mit Flüssen behandelt auf Nickel reagirt. In Salpetersäure ist er löslich, wobei sich Schwefel, Antimonoxyd und zum Theil arsenige Säure abscheiden; bei der Auflösung in Königswasser scheidet sich Schwefel aus; die Lösung ist grün gefärbt. Er findet sich auf Gängen im Uebergangsgebirge des Westerwaldes bei Gosenbach, Eisern, Baudenberg, Willesdorf, Freusberg u. a. a. O., bei Harzgerode am Harz, bei Lobenstein im Fürstenthum Reuss. *K.*

Ulmarsäure nennt Buchner Pagenstecher's Spiraeasäure, die salicylige Säure, weil sie von *Spiraea ulmaria* erhalten wird.

Ulmin und Ulminsäure. Klaproth gab diesen Namen einer gummiartigen Substanz, welche nach ihm in der braunen Substanz, die sich als Ausschwitzung auf Ulmen findet, enthalten ist (s. unten). Mulder, Malaguti u. A. nannten später Ulmin und Ulminsäure mehrere moderartige Substanzen, welche sich z. B. in Torf finden, und die sich auch durch Einwirkung verdünnter Säuren auf Zucker und ähnliche Stoffe erhalten werden. Braconnot erhielt durch Behandlung von Holz mit Kalilauge eine braune Substanz, welche er Ulmin, Boullay Ulminsäure nannte, indem er sie für identisch mit dem braunen Ausschwitzungsproduct der Ulmen hielt (s. unter Humus Bd. III, S. 919).

Unter dem Namen Ulmin kommt eine braune Farbe im Handel vor, welche meistens durch Einwirkung von concentrirten Säuren oder Alkalien auf verschiedene organische Körper erhalten wird, so namentlich durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Melasse oder Alkohol; der Rückstand wird vollständig ausgewaschen, dann mit Gummi abgerieben und getrocknet. Auch durch Kochen von Alkohol mit festem Aetzkali, Auswaschen mit Salzsäure und dann mit Wasser erhält man eine ähnliche Farbe. Die Farbe wird besonders für feine Malerei benutzt. *Fe.*

Ulmus. Die Rinde der Ulme oder Rüster, *Ulmus campestris*, enthält Gerbstoff, Harz, Schleim und Asche; der Schleim ist nach

[1]) Dessen systematische tabellarische Uebersicht S. 394. — [2]) Dessen Beiträge Bd. VI, S. 334. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 189. — [4]) Dessen Handbuch d. Mineralchemie S. 63. — [5]) Dessen übersichtliche Darstellung des Mohs'schen Mineralsystems S. 107.

Braconnot dem Leinsamenschleim sehr ähnlich. Die Asche hat die unter (I.) angegebene Zusammensetzung. Nach Sanio finden sich auf der Rinde in der Umgebung des primitiven Bastes Krystalle von Kalkspath. Die Rinde alter Ulmen schwitzt zuweilen schleimige oder moderartige Substanzen aus; Vauquelin untersuchte eine weisse Substanz der Art, welche auf 60,5 organische Substanz 34,2 kohlensaures Kali, 5,0 kohlensauren Kalk und 0,3 kohlensaure Magnesia enthielt. Nach Klaproth enthielt eine schwarzbraune Ausschwitzung einen eigenthümlichen Pflanzenschleim (Ulmin von Klaproth); Braconnot untersuchte eine gelbliche gallertartige Ausschwitzung und fand darin neben 85 Wasser 8 Kalkcarbonat, 3 eigenthümliche gallertartige Substanz, weiter Gummi, Pektin, Kalisalze u. s. w.

Die Blätter der Ulme sollen Bitterstoff enthalten; Kellermann[1]) will nach einem geheim gehaltenen Verfahren einen gelben Farbstoff daraus darstellen; und ebenso sollen die Blüthen zur Zeit, wenn die Knospen sich röthen, ehe sie vollständig offen sind, einen rothen und einen grünen Farbstoff enthalten. Diese Farbstoffe sollen für Färbereien verwendbar sein.

Unter II. ist dann die Zusammensetzung der Asche des Holzes angegeben nach Wrightson[2]):

	I.	II.		I.	II.
Kali	2,2	21,9	Phosphorsaures Eisenoxyd	1,2	1,7
Natron	10,1	13,7	Phosphorsäure	1,2	2,8
Kalk	72,7	47,8	Schwefelsäure	0,6	1,3
Magnesia	3,2	7,7	Kieselerde	8,8	3,1

Fe.

Ultenit wurde eine im Ultenthale in Tyrol vorkommende Gebirgsart genannt, welche ein krystallinisches kleinkörniges schiefriges Gemenge aus vorherrschendem Granat, Disthen und wenig Glimmer darstellt. *K.*

Ultramarin, Blaues Ultramarin, franz. *outremer;* engl. *ultramarine.* Die unter diesem Namen bekannte blaue Farbe enthält als Hauptbestandtheile Kieselsäure, Thonerde, Natron und Schwefel. Die Einen wie z. B. Ritter[3]) betrachten sie als ein Natron-Thonerde-Silicat verbunden mit Mehrfach-Schwefelnatrium und dem Natronsalze einer Säure des Schwefels, Andere hingegen nehmen darin neben dem Natron-Thonerde-Silicat nur Natriumpolysulfuret an.

Ultramarin kommt in der Natur in mehreren Mineralien vor, welche ihre blaue Färbung ihm verdanken und die charakteristische Eigenschaft haben, beim Uebergiessen mit Salzsäure unter mehr oder weniger bemerkbarer Entwickelung von Schwefelwasserstoff Kieselgallerte abzuscheiden wie Nosean, Hauyn und insbesondere Lasurstein, welch letzterer mit Kalkstein verwachsen und mit Eisenkies gemengt in Sibirien, Tübet, China und Südamerika an der Cordillere von Ovalle gefunden wird. Hin und wieder finden sich an den Wandungen von Natronsulfatöfen und Kalköfen lasursteinähnliche Massen. (Die Analysen der Mineralien S. 7.)

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 379; Chem. Centralbl. 1859, S. 446. — [2]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 341. — [3]) Ueber Ultramarin. Inauguraldissertation. Göttingen 1860.

Wahrscheinlich war Lasurstein das Mineral, welches die Alten als Sapphir bezeichneten. Das Wort Lasur soll aus dem Persischen stammen und blaue Farbe bedeuten; es ging frühe in die abendländischen Sprachen über; schon im 6. Jahrhundert brauchte der Grieche Leontius die Bezeichnung λαζούριον für eine blaue Farbe. Als *lapis lazuli* wird ein blaues Mineral schon im 13. Jahrhundert bezeichnet; die lateinischen Schriftsteller jener Zeit haben gewöhnlich für Lasur oder Lazur das verstümmelte Wort Azur, welches übrigens häufig für jede schöne blaue Farbe gebraucht wurde. Die Bereitung einer Farbe aus dem Lasurstein wird schon im 11. Jahrhundert erwähnt. Diese echte Farbe, welche über das Meer nach Europa kam, wurde von dem Kupferlasur schon im Anfange des 16. Jahrhunderts als *azurrum ultramarinum* unterschieden. (Kopp's Geschichte der Chemie.) Am Anfang des 18. Jahrhunderts beschrieb Haudicquer de Blancourt[1]) die Bereitung des Ultramarins aus dem Lasurstein (S. 41.) Die Farbe des Lasursteins schrieb man bis zur Mitte des vorigen Jahrhunderts einem Kupfergehalte zu. Marggraff[2]) wies 1768 nach, dass kein Kupfer darin enthalten sei und glaubte Eisen sei die Ursache der blauen Färbung. 1787 bemerkte Göthe auf seiner italienischen Reise, dass in Sicilien ein blauer Glasfluss, welcher in den Kalköfen sich bildet, zu Verzierungen angewandt wird. Klaproth führte 1795[3]) zuerst eine vollständigere Analyse von Lasurstein aus (S. 7). Guyton de Morveau[4]) nahm Schwefeleisen als Ursache der blauen Farbe an. 1806 wurde von Clément und Désormes[5]) eine für die damalige Zeit vorzügliche Analyse des Ultramarins mit genauer Feststellung seiner chemischen Eigenschaften publicirt. Dieselben fanden nur in den geringeren Sorten Eisen und trugen mit ihrer Arbeit wesentlich dazu bei, den Gedanken an eine künstliche Darstellung dieser schönen Farbe lebendig zu machen. 1814 beobachtete Tessaërt beim Einreissen von Sodaöfen zu St. Gobain eine blaue Masse und übergab sie Vaucquelin[6]) zur Untersuchung, der sie für Lasurstein erklärte. Kuhlmann[7]) fand beim jedesmaligen Einreissen von Sulfatöfen auf dem Herde einzelne stellenweise abgesonderte Schichten einer lasursteinähnlichen Masse umgeben von sehr kleinen braunrothen Schwefelnatrium-Krystallen. Aehnliches beobachtete Hermann in Schönebeck. Diese Thatsachen liessen hoffen, es werde möglich sein gleiche Erscheinungen nach Willkür hervorzurufen, und bewogen 1824 die *Société d'encouragement* in Paris, für die Entdeckung der künstlichen Darstellung des Ultramarins einen Preis von 6000 Franken auszusetzen, welchen sie 1828 Guimet in Toulouse zuerkannte. Indessen war die Darstellung desselben bereits einige Zeit vorher Christian Gmelin[8]) gelungen und von ihm in einer classischen Arbeit im Anfang des Jahres 1828 publicirt worden. Unsere westlichen Nachbarn erklären natürlich Guimet für den Entdecker, denn sie waren von jeher bestrebt, allen Ruhm auf ihre Nation

1) Traité de chimie appliquée par J. Dumas, T. II, p. 419. — 2) Dessen chemische Schriften Bd. I. — 3) Dessen Beiträge Bd. I, S. 189. — 4) Annal. de chim. T. XXXIV, p. 54. — 5) Annal. de chim. T. LVII, p. 317. — 6) Annal. de chim. T. LXXXIX, p. 88. — 7) Dumas traité de chem. appliquée T. II, p. 419. — 8) Naturwissenschaftliche Abhandlungen, herausgeben von einer Gesellschaft in Württemberg, Bd. II, S. 191.

zurükzuführen. Allein es ist thatsächlich [1]), dass die Priorität **Gmelin** gebührt, und wäre dies selbst nicht der Fall, so müssten wir doch ihm das Hauptverdienst zuerkennen, da er seine Methoden und Erfahrungen auf die uneigennützigste Weise veröffentlichte, **Guimet** dagegen die seinigen stets geheim gehalten hat.

Als synthetische Darstellung eines ziemlich complicirt zusammengesetzten Minerals hatte die **Gmelin**'sche Entdeckung auch für die Wissenschaft hohen Werth. **Guimet** hat nach einer offenbar einfacheren Methode zuerst Ultramarin für den Handel fabricirt.

In Deutschland entstand die erste Fabrik zu Nürnberg; sie arbeitet nach einem von Professor **Leykauf** erfundenen Verfahren. Diese Fabrik brachte es nach und nach dahin, dass ihre Ultramarine dem natürlichen an Glanz und Feuer gleichkamen, an Mannigfaltigkeit der Nüancen dasselbe übertrafen. Dieses Etablissement gehört noch in Production und Schönheit des Fabrikats zu den ersten. Jetzt existiren wohl gegen 20 Ultramarinfabriken in Deutschland, ausserdem sind solche Fabriken in Frankreich, Belgien, weniger bedeutende in England. Die deutschen Ultramarine beherrschen den Weltmarkt.

Ehe wir die Darstellungsmethoden beschreiben, wollen wir zum bessern Verständniss einige Analysen des Lasursteins und verwandter Mineralien, sowie natürlichen Ultramarins mittheilen.

	Ittnerit (Gmelin).	Nosean. (Varrentrapp.)	Hauyn. (Varrentrapp.)	Lasurstein. (Varrentrapp.)	Lasurstein (Klaproth).	Lasurstein (Gmelin).
Kieselsäure	34,02	35,99	35,01	45,50	46,0	49,0
Schwefelsäure	$\left(\begin{matrix}CaO \\ SO_3\end{matrix}\right\}$. 4,89)	9,17	12,60	5,89	4,0	2,0
Schwefel .	(S+HO 10,76)	—	0,24	0,95	—	—
Thonerde .	28,40	32,57	27,42	31,76	14,5	11,0
Eisenoxyd	0,62	(FeO 0,05)	(Fe 1,72)	(Fe 0,86)	3,0	4,0
Natron . .	11,29	17,84	9,12	9,09	—	8,0
Kalk . .	5,26	1,12	12,55	3,52	17,5	16,0
Chlor . .	(NaCl 1,62)	0,65	0,58	0,42	(CO_2 10,0)	(MgO 2,0)
Wasser . .	(HO 1,57)	1,85	0,62	0,12	2,0	—
	98,43	99,24	99,86	98,11	97,0	92,0

[1]) In dem Nekrolog für Chr. **Gmelin** (Württemb. naturwissensch. Jahreshefte XVII, S. 24.) heisst es: „Seine zufällige Entdeckung, dass der Ittnerit vom Kaiserstuhl im Feuer schön blau ward und in Säuren Schwefelwasserstoff entwickelte wie das Ultramarin, hatte schon im Jahre 1822 die Idee der künstlichen Bereitung dieser Farbe in ihm erweckt. Aber in einer kleinen Stadt waren bei der Kostbarkeit des ächten Ultramarins, das seit undenklicher Zeit aus dem seltenen Lasurstein der hohen Tartarei dargestellt wird, die nothwendigen Vorarbeiten mit grossen Schwierigkeiten verknüpft. In dieser Bedrängniss ging er im Frühjahr 1827 nach Paris, und theilte **Gay-Lussac** sein Vorhaben mit. Der französische Gelehrte gab ihm den Rath, gegen Niemand etwas zu äussern, und derselbe war es dann, der 10 Monate später am 4. Febr. 1828 den Pariser Akademikern verkündigte, dass **Guimet** in Toulose die künstliche Darstellung von Ultramarin gelungen sei, ohne dabei **Gmelin**'s zu gedenken! **Gay-Lussac** (Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXVII, p. 413.) sucht sich nun zwar dagegen zu rechtfertigen, und **Guimet** behauptet sogar, dass er das Geheimniss schon Jahre lang mit sich trage und der Maler **Ingres** bereits im Juli 1827 sich seines künstlichen Products beim Plafond des Museums Charles X. bedient habe, nur bemerkt **Poggendorff** (Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 370.) dagegen sehr triftig, wie auffallend es sei, dass **Guimet** seine Entdeckung 2 Jahre

Natürliches Ultramarin.

	Clément u. Désormes.	C. Gmelin.
Kieselsäure	35,8	47,31
Schwefelsäure	—	4,68
Schwefel	3,1	0,19
Thonerde	34,8	22,00
Natron	23,2	12,06
Kalk	3,1	1,55
Wasser und Harz	—	12,21
	100,0	100,00

Die Gewinnung des Ultramarins aus Lasurstein des sogenannten „natürlichen Ultramarins" (im Gegensatz zu der künstlichen Darstellung der Verbindung aus Thon s. unten) geschieht nach Haudicquer de Blancourt in folgender Weise: Haselnuss grosse Stücke von Lasurstein werden mit heissem Wasser gewaschen, durch öfteres Glühen und Ablöschen in mit Essig angesäuertem Wasser mürbe gemacht, zu Pulver zerstossen und durch ein feines Seidesieb geschlagen. Dies noch viel zu grobe Pulver wird mit einer zähen Flüssigkeit vermengt, welche man durch Kochen von Honig Wasser und etwas Drachenblut erhält, mit grosser Sorgfalt auf einem Reibsteine gerieben, hernach getrocknet, mit schwachen alkalischen Lösungen von Weinrebenasche gewaschen und wiederum getrocknet. Indessen schmilzt man ein gleiches Gewicht eines Kitts (*pastello, ciment*) aus Kolophonium, weissem Pech, gelbem Wachs und Leinöl, trägt das Pulver unter fortwährendem Umrühren mittelst eines kleinen Siebes ein, arbeitet die Masse gehörig durch, wirft sie in kaltes Wasser, knetet sie noch tüchtig durch und bewahrt sie 14 Tage unter Wasser auf, indem man Sorge trägt, das Wasser von Zeit zu Zeit zu erneuern. Den noch weichen Teig bringt man nun in ein Tuch, taucht in laues Wasser und drückt aus. Das erste Wasser ist schmutzig. Man ersetzt es daher mit frischem lauem Wasser und knetet und drückt wieder aus. Diese Operationen wiederholt man so oft, bis man, nachdem die ersten Wasser die dunkelsten Farben gegeben hatten, immer hellere Sorten und zuletzt ein blassblaues Pulver Ultramarinasche (*cendres d'outremer*) erhält. Manchmal fallen die so gewonnenen Farben nicht schön genug aus, so dass man sie noch mit einem sogenannten starken Kitt, welcher durch Schmelzen des zuerst angewandten mit etwas Mastix bereitet wird, und auch mit Rindsgalle behandeln muss. Clément und Désormes stellten auf diese Weise das zu ihren Untersuchungen nöthige Ultramarin dar und erhielten aus gutem Lasurstein 2 bis 3 Proc. schönes Ultramarin. Sie vermutheten, dass sich aus dem Oele des Kitts und dem Natron des Lasursteins eine Art Seife bilde, eine Annahme welcher schon C. Gmelin[1]) widersprach, da ja im Lasurstein kein Natron in löslichem Zustande vorhanden sei; Gmelin erklärte die Wirkung des Kitts für eine rein mechanische. Der Zusatz von Drachenblut hatte wohl den Zweck, in die

zurückhalten mochte, während die Société d'encouragement schon seit 4 Jahren einen Preis von 6000 Franken vergeblich darauf gesetzt hatte. Die Sache ist unklar. Das eine ist aber um so klarer, dass öffentlich keiner die Natur so auf ihrer That belauscht hat, wie Gmelin, der durch blosses Blasen der Löthrohrflamme auf einen schwarzen Stein das Blauwerden vor Augen führte, und von hier aus durch Verbesserung der Analysen den Grund im Schwefel erkannte."

[1]) Naturwissenschaftliche Abhandlungen Bd. II, S. 191.

Farbe einen violetten Ton zu bringen. Das so dargestellte Ultramarin zeigte begreiflicher Weise grosse Verschiedenheiten, um so mehr als der Lasurstein selbst durchaus nicht gleich ist, wie obige Analysen beweisen.

Wir begnügen uns, dieses Wenige über natürliches Ultramarin angeführt zu haben, da es ja heutzutage durch das künstliche ganz verdrängt ist. Gmelin stellt diese Farbe aus Thon das sogenannte künstliche Ultramarin in folgender Weise dar.

Natronlauge, welche mit gefällter Kieselerde gesättigt ist, mischt man mit Thonerdehydrat das noch 90 Proc. Wasser enthält und durch Fällen aus eisenfreiem Alaun erhalten wurde, in dem Verhältniss, dass auf 31 Thle. trockene Kieselerde 26 Theile trockene Thonerde kommen, dampft zur Trockene ein, pulvert und mengt mit Schwefelblumen. Dazu wiegt man dieselbe Quantität einer Mischung von gleichen Theilen trockenem kohlensauren Natron und Schwefelblumen, mischt das Ganze gehörig, stampft einen Tiegel ganz voll damit, deckt ihn gut zu und bringt ihn rasch ins Glühen, damit sich nicht der Schwefel verflüchtige bevor die Leber sich bilden kann, und erhält ihn 2 Stunden in Rothgluth. Man lässt verschlossen erkalten und glüht den grüngelben gepulverten Inhalt gelinde in porösen Tiegeln, in die man noch zur Vermehrung des Luftzutritts mit einer Stricknadel Canäle gebohrt hatte. Die blaue Masse wird alsdann gepulvert, ausgelaugt und ausgewaschen. Gmelin versuchte auch statt Kieselsäure und Thonerdehydrat Porcellanthon von St. Yrieux anzuwenden, erhielt jedoch hiermit eine minder schöne Farbe und schrieb das Misslingen dem Eisengehalte des Thones zu.

Die Gmelin'sche Vorschrift enthält alle Grundlagen zur Darstellung eines schönen Ultramarins; alle später bekannt gewordenen Vorschriften weichen nur darin wesentlich ab, dass sie statt des künstlichen Gemenges von Kieselsäure und Thonerde Thon nehmen.

Robiquet[1]) erhitzt ein Gemenge von 2 Theilen Porcellanthon, 3 Theilen Schwefel und 3 Theilen trokenem kohlensauren Natron in einer lutirten Steingutretorte, zerschlägt die Retorte nach dem Erkalten, wäscht die grüne schwammige Masse mit Wasser aus und erhitzt das zurückbleibende blaue Pulver nochmals bis zum Glühen, um den rückständigen Schwefel auszutreiben. Tiremon[2]) schmilzt 1075 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron in seinem Krystallwasser, rührt darunter 5 Theile rothes Schwefelarsen, hierauf gefälltes nur einmal gewaschenes noch feuchtes Thonerdehydrat welches 7 Theile trockene Thonerde enthält, und endlich ein Gemenge von 100 Theilen gesiebtem Thon und 221 Theilen Schwefelblumen, bringt dann die zur Trockne abgedampfte Masse in einen Tiegel und erhitzt bis zum Rothglühen. Nach dem Erkalten röstet er um den meisten Schwefel zu entfernen, zerreibt, wäscht auf dem Filter einmal mit kaltem Wasser aus und röstet das blaugrüne Pulver in bedeckten Schalen bei einer höchstens bis zum dunkeln Glühen steigenden Hitze unter bisweiligem Umrühren während 1 bis 2 Stunden. Prückner[3]) macht eine Lösung von Schwefelnatrium, welches er durch Glühen von Glaubersalz mit Kohle erhalten hatte, setzt zu der Lösung zur vollständigen Sättigung noch Schwefel zu, dann $1/_2$ Proc. Eisenvitriol und 25 Proc. präparirten möglichst reinen

1) Annal. d. Pharm. Bd. X, S. 91. — 2) Compt. rend. T. XIV, p. 761. — 3) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 257.

Thon und dampft zur Trockne ein. Diese Masse glüht er eine Stunde im Cupolofen, laugt sie nach dem Erkalten mit Wasser aus, trocknet, pulvert und erhitzt noch einmal in der Muffel, wobei man die gewünschte Farbe erhält. Varrentrapp [1]), Elsner [2]), Kressler [3]) hielten sämmtlich die Gegenwart von Eisen für nothwendig zur Bildung der blauen Farbe und machten deswegen der Mischung einen kleinen Zusatz von Eisenvitriol.

Brunner [4]) empfiehlt folgendes Verfahren: Ein inniges Gemenge von 70 Theilen Kieselerde (hierzu verwendet er einen in der Nähe von Bern vorkommenden Sand, welcher 94 Proc. Kieselsäure und etwas Thonerde, Kalk und 0,94 Eisenoxyd enthält), 240 Thln. gebranntem Alaun, 48 Theilen Kohlenpulver, 144 Theilen Schwefelblumen und 24 Theilen calcinirter Soda wird zum feinsten Pulver zerrieben, in einen hessischen Tiegel eingetragen und der Deckel verkittet. Den Tiegel setzt man einer $1^1/_2$ stündigen gleichmässigen Rothgluth aus. Die Masse muss nach dem Erkalten locker erscheinen und von röthlich gelber Farbe sein. Ist sie fest und geschmolzen, hat sie eine braunere Farbe, so war die Hitze zu heftig. Sie wird nun ausgelaugt, bis das Waschwasser nicht mehr nach Schwefel schmeckt, und das rückständige blaue Pulver getrocknet. Das trockene Pulver wird zunächst mit dem gleichen Gewicht Schwefel und dem $1^1/_2$ fachen calcinirter Soda gemischt und wie vorher behandelt. Das hierbei nach dem Waschen und Trocknen zurückbleibende Pulver wird dann mit denselben Mengen Schwefel und Soda noch einmal geglüht und schliesslich so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Bleiessig keine Reaction mehr giebt, getrocknet und gesiebt. Zunächst wird eine Platte von Gusseisen mit einer 1 Linie dicken Schichte von reinem Schwefel bedeckt und auf diese ungefähr dieselbe Menge von dem Pulver gestreut. Nun wird die Platte sorgfältig erhitzt, bis der Schwefel anfängt zu brennen, die Verbindung selbst aber vor dem Glühen geschützt. Dieses Verfahren wird wiederholt, bis man die gewünschte Farbe erhält. Brunner hat für seine Zeit eine wesentliche Verbesserung eingeführt, indem er das Rösten mit Schwefel vorschlug; andererseits hat schon Gmelin gefunden und er selbst bestätigt, dass die Gegenwart von viel Kali in der Rohmischung die Ultramarinbildung verhindere, daher er dreimal mit einem frischen Zusatz von Schwefel und Soda zu glühen und dann auszuwaschen sich genöthigt sah, um dadurch den Kaligehalt zu vermindern.

Jetzt macht man in den Ultramarinfabriken Mischungen von Kaolin mit Glaubersalz und Kohle, oder man nimmt statt Glaubersalz Soda und Schwefel oder auch Soda und Glaubersalz zugleich, glüht in verschlossenen Tiegeln oder Kästen aus feuerfestem Thon, bringt das hierdurch erhaltene grüne Ultramarin auf Mühlen, um es fein zu mahlen, und röstet es unter Zusatz von Schwefel.

Gentele [5]) giebt folgende drei Mischungen an:

Kaolin, wasserfrei	100	100	100
Calcinirtes Glaubersalz	83 bis 100	—	41
„ Soda	—	100	41
Kohle	17	12	17
Schwefel	—	60	13

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIX, S. 515. — [2]) Dingler's Journ. Bd. LXXXIII, S. 461. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 107. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXVII, S. 541. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 116, und Bd. CXLII, S. 351.

Fürstenau[1]) nimmt schwach gebrannten Kaolin 100 Theile, 95procentige calcinirte Soda 90 Theile, trockene Fichtenkohle 4, raffinirten Schwefel 100, Harz 6 Theile. Der Gehalt der Thone an Kieselsäure und Thonerde ist sehr verschieden; derselbe Thon ist selbst nicht in allen Lagen gleich und Thonerde und Kieselerde werden in mannigfaltigen Verhältnissen von Ultramarin assimilirt. Daher kommt es, dass jede Fabrik ihre besonderen Recepte hat. Schon Gmelin sagt, dass bei ziemlich verschiedenen Verhältnissen von Thonerde und Kieselsäure sich sehr schönes Ultramarin bilden könne. Doch wenn auch Elsner die bestimmt richtige Ansicht ausspricht, dass nur ein richtig geleitetes Erhitzungsverfahren die richtige Nüance hervorbringe, so ist doch ebenso gewiss, dass die Menge des Thons und sein Gehalt an Kieselsäure die Nüance der Farbe in erster Linie bedingt. Hauptsache bei der Zusammensetzung der Mischung ist, dass hinlänglich Schwefelnatrium sich bilde. Ein Ueberschuss von Schwefelnatrium kann der Farbe weniger schaden, da er ja durch das Auslaugen vollständig entfernt wird.

Die Thone müssen so rein als möglich genommen werden d. h. frei von Kalk, Magnesia und Eisen sein. Wir haben zwar oben gesehen, dass mehrere Chemiker einen Eisengehalt für nothwendig halten und deswegen sogar eine kleine Menge Eisenvitriol der Mischung zusetzten, indessen hat schon Gmelin das Eisen für geradezu schädlich bei der Bildung der Farbe erklärt, Brunner demselben eine unwichtige Rolle zugetheilt, da er aus eisenfreiem Material blaue Farbe darstellen konnte, und Ritter endlich hat die Aufstellungen Gmelin's und Brunner's einer nochmaligen Prüfung unterworfen und die Nutzlosigkeit des Eisens bestätigt gefunden. Hierzu kommt die Ansicht vieler Fabrikanten, dass der geringste Eisengehalt dem Glanz und Feuer der Farbe Eintrag thue. — Die Thone müssen ferner so fein als möglich sein und durch sorgfältiges Schlämmen alle Sand- und Feldspaththeilchen entfernt werden. — Kohle muss in solcher Menge vorhanden sein, dass alles Glaubersalz und alle Soda in Schwefelnatrium umgewandelt werden. Diejenige Kohle wird die beste sein, welche am wenigsten Asche giebt; denn Asche bringt Schmutz in die Farbe, welchen man später aus dem Fabrikat mit vieler Mühe entfernen muss, da er den Glanz und die Reinheit desselben ungemein beeinträchtigt. In vielen Fabriken ersetzt man die Kohle aus diesem Grunde durch Kolophonium. — Die Fernhaltung von Unreinigkeiten ist auch der Grund, warum es besser ist, raffinirten Schwefel zu nehmen. — Das Glaubersalz darf weder freie Säure noch Eisen enthalten, und auch die Soda muss eisenfrei sein. — Die Mischung muss sehr innig und so fein als möglich sein. Je feiner sie ist, in desto genauere und vielseitigere Berührung mit einander kommen die verschiedenen Stoffe beim Glühen, und um so schöner wird das Fabrikat ausfallen. Man bewerkstelligt dies mit Kugelapparaten und Mahlgängen. Letztere, mit harten Steinen versehen, werden wohl den Vorzug verdienen. Zum Glühen, oder wie die Fabrikanten sich ausdrücken, „Brennen" der Mischung, wurden verschiedene Oefen angegeben. Wohl in den meisten Fabriken soll noch in Tiegeln gebrannt werden. Nach Gentele drückt man die Mischung in Tiegel von 5 bis 6 Zoll Höhe und 4 bis 5 Zoll Durchmesser fest ein, deckt gut zu und verschmiert nöthigenfalls mit Lehm.

[1]) Dingl. polyt. Journal Bd. CLIX, S. 63.

Der Tiegelofen ist so construirt, dass die Hitze im Heerdraume überall ziemlich gleich ist. Ueber dem Feuerraum ist ein gitterförmiger Heerd flach gewölbt und zwischen den Oeffnungen des Gitters werden die Tiegel säulenförmig aufgestellt, so dass die Flamme um sie herumkreist und dieselben gleichmässig erwärmt. Die oben abziehenden Gase kann man zur Feuerung von Farbekesseln oder zum Eindampfen der schwefelnatriumhaltigen Laugen benutzen, und die hierdurch gewonnenen Salze statt Soda oder Glaubersalz verwenden. Solche Oefen stehen mehrere in einer Reihe aufgemauert. Die Oefen haben wohl auch die Construction der Knochenverkohlungsöfen, in welchen die Tiegel durch ein aufrechtstehendes Gitter aus feuerfesten Steinen von dem Feuer getrennt sind. Fürstenau brennt das Ultramarin in feuerfesten Kästen, welche 6 bis 7 Ctr. Rohmischung fassen. Je zwei dieser Kästen befinden sich auf den Heerdbänken eines doppelten nach Art der Smaltetöfen aber mit niedergehendem Feuer construirten Flammofens. Der Ofen besteht aus zwei Etagen, von denen die eine direct, die andere, welche zum Rösten dient, durch die abziehenden Gase geheizt wird. Die Oefen werden nach dem Füllen mit Lehm verschmiert, um den Zutritt der Luft genau reguliren zu können, dann rasch in Rothgluth gebracht und 5 bis 6 Stunden darin erhalten. Fürstenau giebt als beste Temperatur den Schmelzpunkt einer Legirung von gleichen Theilen Silber und Gold an. Nach Ritter scheint der günstigste Hitzegrad unter der Silberschmelzhitze zwischen 900° und 950° C. zu liegen.

Man lässt die Oefen geschlossen erkalten. Bei pünktlich ausgeführter Operation muss die Ursache des etwaigen Misslingens im Mischungsverhältniss namentlich an einem zu geringen Ueberschuss von Schwefelnatrium liegen. Braune Stellen in der grünen Masse rühren von unverbrannter Kohle her, weisse von zu grosser Hitze bei zuviel Luftzutritt. Mit einem geringen Zusatz von Soda, Schwefel und Kohle kann man solche missrathene Masse von neuem zur Rohmischung nehmen. In jeder Fabrik befindet sich ausserdem ein Versuchsofen, welcher $^1/_2$ Dutzend Tiegel fasst. Jede neue Mischung wird in demselben probirt, ehe man sie im Grossen anfertigt. Erhält man in diesem ein gutes Resultat, so kann man darauf zählen, dass es auch im Grossen bei richtig geleitetem Feuer befriedigend ausfallen wird.

Die durch das „Brennen" erhaltene rohe Masse ist mehr oder weniger rein grün; gemahlen und gewaschen bildet sie den sogenannten „grünen Ultramarin", welche Farbe zuweilen Anwendung findet. Dieser grüne Ultramarin hat die chemischen Eigenschaften wie der blaue Ultramarin, und ähnliche Zusammensetzung (s. S. 17). Er hat nie die schöne Farbe der Kupfer-Arsenfarben.

Die durch das Brennen erhaltene grünne Masse wird nun gewöhnlich durch die Operation des Röstens in blauen Ultramarin verwandelt [1]).

Ist die Farbe nicht schön grün gebrannt, so wird sie auch durch das Rösten nicht schön blau werden. Manche laugen dieselbe vor dem Rösten aus, filtriren, trocknen und mahlen sie, Andere bringen sie auch nur gemahlen unausgelaugt in die Röstöfen. In

[1]) Eine Probe von gebranntem und nicht geröstetem grünen Ultramarin ist beim Aufbewahren in Papier in einigen Jahren durch die ganze Masse schön blau geworden. (Fe.)

Deutschland röstete man früher in eisernen Cylindern, welche horizontal über einem Feuerraum eingemauert sind und durch deren Mitte eine Flügelwelle läuft, die beim Umdrehen die Oberfläche der Farbe beständig erneuert. Heutzutage wird auf Heerden geröstet welche aus einer gusseisernen Platte bestehen oder aus solchen von Chamott zusammengesetzt sind. Der Heerdraum ist vorn zum Einbringen der Farbe mit einer eisernen Thür versehen und hinten zugemauert. Im Gewölbe befindet sich eine Oeffnung, durch welche die schweflige Säure in das grosse Kamin abzieht. Die Flamme vertheilt sich in Canälen um den ganzen Heerdraum herum. Die Farbe wird 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch auf dem Heerde ausgebreitet und gelinde gefeuert, bis darauf geworfener Schwefel sich entzündet. Alsdann trägt man eine Portion Schwefel ein, mischt diesen mit Krücken unter die Farbe, lässt abbrennen und wiederholt dieses so oft, bis herausgenommene Proben keine Verbesserung der Farbe mehr anzeigen. Die Hitze darf nicht über die Entzündungstemperatur des Schwefels kommen und die Luft nicht übermässig zutreten. Bei zu heftiger Hitze geht die fertige blaue Farbe, wie schon Gmelin beobachtete, wieder in Grün über. Gentele hat vorgeschlagen, grünes Ultramarin durch öfteres Eindampfen mit Salmiak in blaues umzuwandeln, da dieser auch im grössten Uebermaass angewendet nichts schade.

Neuerdings hat man den Glüh- und Röstprocess in der Weise zu einer Operation vereinigt, dass man die Tiegel oder Kästen nicht mehr hermetisch verschliesst, sondern in den Glühöfen mit geeigneten Vorrichtungen den Luftzutritt so regulirt, dass die Farbe gleich in einer Operation blau gebrannt wird. Es ist einleuchtend, dass hierdurch eine bedeutende Vereinfachung der Fabrikation erzielt wird, wenn auch die Leitung eines solchen Brandes noch mehr Aufmerksamkeit und Sorgfalt erfordert.

Die blaue Farbe wird nun ausgelaugt, mit Wasser zu einem ziemlich dicken Brei angemacht und auf besonders construirten sogenannten Nassmühlen zu vollendeter Feinheit gebracht. Man kann sie alsdann durch Eindampfen oder Filtriren trocknen und schliesslich durch feine Seidesiebe schlagen. Wie aus den S. 8 angeführten Analysen hervorgeht, enthalten die Ultramarine sehr ungleiche Mengen Schwefel. Dies rührt daher, dass beim Rösten oft unverbrannter nicht chemisch gebundener Schwefel in der Farbe zurückbleibt. Um diesen zu entfernen, muss man die Hitze im Trockenofen so steigern, dass er sich vollständig verflüchtigt. Guignet[1]) hat zur Auffindung des freien Schwefels vorgeschlagen, die Ultramarine mit Schwefelkohlenstoff zu digeriren. — Nach Fürstenau erhält man aus 100 Theilen gebranntem Kaolin 122 Thle. fertiges Ultramarin.

Ueber den färbenden Bestandtheil des Ultramarins und seine rationelle Zusammensetzung sind verschiedene Ansichten aufgestellt. Wir haben an mehreren Stellen erwähnt, dass die Ansicht heute durchaus unhaltbar ist, das Eisen bedinge die Farbe. Gmelin schrieb dem Schwefel einen Hauptantheil an der Farbebildung zu und vermuthete, dass unterschwefligsaures Natron oder auch Schwefelnatrium und schwefelsaures Natron im Ultramarin enthalten seien. Schweigger[2]) sagt, alles

[1]) Repert. chim. appliquée 1861, p. 427.
[2]) Schweigger's Journ. Bd. LIV, S. 380.

weise darauf hin, dass nichts anderes als die blaue Schwefelsäure Vogel's, bekanntlich eine Verbindung wasserleerer Schwefelsäure mit Schwefel (s. Bd. VII. S. 483), das wahre färbende Princip des Ultramarins sei. Allein dem steht entgegen, dass in manchen Ultramarinen gar keine Schwefelsäure gefunden wird, und dass Schweigger's Annahme die Entwickelung von Schwefelwasserstoff beim Uebergiessen mit Salzsäure gar nicht erklärt. Elsner leitet Schwefelwasserstoff über glühende chemisch reine Thonerde und beobachtete keine Farbenveränderung, ebenso wenig als er denselben Versuch mit einem Gemenge von Thonerde, kohlensaurem Natron und Kieselsäure wiederholte. Er glaubt, dass in dem blauen Ultramarin eine höhere Schweflungsstufe von Schwefelnatrium sei als in dem grünen, da durch Uebergiessen mit Salzsäure bei letzterem der meiste Schwefel als Schwefelwasserstoff fortgehe, bei ersterem mit der Kieselsäure im Rückstand bleibe. Uebrigens schreibt er die Färbung dem Schwefelnatrium und Schwefeleisen zu. Gentele wandelte zuerst durch Darüberleiten von Chlor, schwefliger Säure und durch wiederholtes Eindampfen mit Salmiak grünes Ultramarin in blaues um und beobachtete, dass nur die Flamme des brennenden Schwefels also schweflige Säure es ist, welche die Bläuung verursache. Er zieht daraus den Schluss, dass schweflige Säure, wie Chlor und Salmiak durch Entziehung von Natrium wirken und dadurch das Einfach-Schwefelnatrium des grünen Ultramarins in eine höhere Schweflungsstufe umwandele. Durch verschiedene Versuche weist er nach, dass die Schwefelverbindung mit den Silicaten chemisch verbunden ist. Für die Ultramarinverbindung vermuthet er folgende Formel, ohne sie jedoch mit Bestimmtheit zu geben:

$$(RO . SiO_3 + R_2O_3 . SiO_3) + (x Na S_n . SiO_3)$$

RO ist Na, CaO, FeO. R_2O_3 ist Al_2O_3.

Der Umstand, dass das Silicat im Lasurstein die Formel NaO, $CaO . 2 SiO_3 + Al_2O_3 . 2 SiO_3$ besitze, scheint ihm zu beweisen, dass die blaue Farbe nicht von der Zusammensetzung der Silicate abhängt, dass sie aber entsteht, wo diese Silicate neben vorhandenem Schwefelnatrium sich bilden können. Gentele[1]) behauptet ferner und besteht neuerdings noch darauf, dass beim Glühen des Ultramarins im Wasserstoffstrome kein Schwefelwasserstoff entweiche, sondern nur Wasserstoff mit etwas verdampftem Schwefel. Er bestreitet das Vorhandensein einer Sauerstoffverbindung des Schwefels im Ultramarin. Breunlin[2]) ist der Ansicht, dass ein Silicat von stets constanter Zusammensetzung, der des Nephelins ähnlich, im blauen Ultramarin mit Fünffach-Schwefelnatrium, im grünen mit Zweifach-Schwefelnatrium verbunden sei und nimmt folgende Formeln an:

Grünes Ultramarin: $([(2 NaO) . SiO_3] + 2 [Al_2O_3 . SiO_3]) + Na S_2$
Blaues „ $([(2 NaO) . SiO_3] + 2 [Al_2O_3 . SiO_3]) + Na S_5$

Breunlin sagt, unterschwefligsaures Salz zersetze sich bei der Temperatur, bei welcher die Ultramarinbildung vor sich gehe, in Schwefel und schwefelsaures Salz und giebt zur Erklärung seiner Formeln an, dass sich Fünffach-Schwefelnatrium und kieselsaures Natron bilden, wenn man Kieselsäure und Schwefelnatrium zusammen erhitze, wobei das Natrium sich an der Luft oxydire. Zur Bestätigung seiner Theorie

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 453. — 2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 295.

bemerkt er ferner, bei Zusatz von überschüssiger concentrirter Säure bilde sich Fünffach-Schwefelwasserstoff, welchen man an seinem Geruch erkenne.

Stölzel[1]) fand, dass sich beim Darüberleiten von Wasserstoff über gelinde erhitztes blaues Ultramarin Schwefelwasserstoff bilde. Er glaubt, dass das bei seinen Analysen sich herausstellende Deficit Sauerstoff sei und nimmt deswegen, und weil zur Bildung des blauen Ultramarins Luftzutritt erforderlich, polythionsaure Verbindungen in demselben an.

Wilkens[2]) beobachtete, dass bei Behandlung verschiedener Ultramarine mit Salzsäure in der Lösung sich stets eine constante Menge Thonerde und Natrium vorfinde, während die Menge des Rückstands bei jeder Sorte wechsele; ferner gehe grünes Ultramarin schon bei niederer Temperatur in blaues über, bei welcher unterschwefligsaures Natron sich nicht zersetze. Würde Fünffach-Schwefelnatrium die Bildung der blauen Farbe bedingen, so würde sich die Umwandlung des grünen in blaues Ultramarin auch bei Luftabschluss durch einen Zusatz von Schwefel ausführen lassen. Wilkens nimmt alles Natrium an Schwefel gebunden und in jedem Ultramarin folgende constante Verbindung an:

$$2\,(Al_2O_3 . SiO_3) + (Al_2O_3 . 3\,SiO_3) + NaO . S_2O_2 + 3\,NaS.$$

Er hält Schwefelnatrium mit unterschwefligsaurem Natron für das „blaufärbende Princip“.

Böckmann[3]) ist der Ansicht, dass sämmtlicher Schwefel als Polysulfuret vorhanden ist. Wie Breunlin bemerkt er den Geruch nach Wasserstoffsupersulfür und hält das Vorhandensein von unterschwefligsauren Salzen besonders aus dem Grunde für unmöglich, weil sie schon durch schwaches Glühen zersetzt werden und deshalb nicht in wesentlichen Mengen in einer bei Glühhitze dargestellten Verbindung enthalten sein können.

Diesen Ansichten, welche wir der Reihe nach entwickelt haben sind allen mehr oder weniger Analysen fertiger Ultramarine zu Grunde gelegt. Ritter nun hält es für unmöglich, auf Grund einer Analyse zu sagen, ob in dem Ultramarin eine Oxydationsstufe des Schwefels sei oder nicht, und weist nach, dass z. B. Breunlin's Analysen ebenso gut einen Theil des Schwefelnatriums als unterschwefligsaures Natron deuten lassen. Er schlägt daher einen andern Weg ein und stellt bei Luftabschluss und mit einem Ueberschuss von Kohle eine Verbindung aus einem Natron-Thonerde-Silicat und Einfach- und Doppelt-Schwefelnatrium dar, welche er, da sie farblos ist, „weisses Ultramarin“ nennt und für die Ultramarinbasis so zu sagen erklärt. Ein Versuch, den er mit Kali statt Natron anstellte, ergab ein durchaus schwefelfreies Silicat; ja als er gleiche Aequivalente Kali und Natron anwandte, erhielt er wieder ein Silicat ohne den geringsten Schwefelgehalt. Gegenwart von Kali kann daher der Ultramarinbildung nur schädlich sein. Ritter glaubt nach den Sauerstoffmengen des Alkalis der Thonerde und der Kieselsäure annehmen zu können, dass beim Glühen von Schwefelalkalimetallen mit kieselsaurer Thonerde das Silicat ([(3 RO) . SiO_3], [(3 Al_2O_3) . SiO_3]) sich bilde, welches, wenn RO gröss-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 35. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 21. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 212.

tentheils aus Natron bestehe, eine Verbindung mit Schwefelnatrium eingehe und so das eigentliche weisse Ultramarin bilde, mit dem noch wechselnde Mengen eines Thonerde-Silicats verbunden sein könnten. Dieses weisse Ultramarin wird schon beim Erhitzen an der Luft noch rascher unter gleichzeitiger Einwirkung von Chlor oder schwefliger Säure erst grün dann blau. Lässt man jedoch eines dieser Gase bei Luftabschluss einwirken, so geht folgender Process vor sich: ($2 NaS + 2 SO_2 = NaS_2 + NaO.SO_3 + S$) oder ($2 NaS + Cl = NaS_2 + NaCl$). Der Schwefelgehalt des Ultramarins bleibt in beiden Fällen unverändert, denn der ausgeschiedene Schwefel wird nicht in die Verbindung des Ultramarins aufgenommen. Die so erhaltene Verbindung ist schmutzig grünblau, und Ritter vermuthet, dass sie grün wäre, wenn Sauerstoff absolut ausgeschlossen werden könnte. An die Luft gebracht und auf 100° C. erwärmt, wird sie unter Sauerstoffaufnahme rein blau. Dass dies der Fall ist, weist Ritter nach, indem er diese blaue mit heissem Wasser vollständig ausgewaschene Verbindung mit der salzsauren Lösung eines Metalls übergiesst, welches wie z. B. Arsen und Antimon mit Schwefel eine durch Salzsäure nicht zersetzbare Verbindung eingeht. Es wird sich kein Schwefelwasserstoff sondern nur schweflige Säure entwickeln. Auf alle diese Thatsachen sich stützend, nimmt Ritter an, dass das blaue Ultramarin aus einem Natron-Thonerde-Silicat verbunden mit Mehrfach-Schwefelnatrium und wahrscheinlich unterschwefligsaurem vielleicht auch schwefligsaurem Natron bestehe.

R. Hoffmann[1]) endlich weist unterschweflige Säure im Ultramarin nach, indem er dasselbe mit überschüssiger Lösung von essigsaurem Blei und mit Essigsäure digerirt und den ausgewaschenen Rückstand mit kalter Kalilauge behandelt. Blei und einen Theil der Kieselsäure scheidet er aus der Lösung mit Schwefelsäure ab. Hoffmann fand nämlich durch Versuche, dass 1) unterschwefligsaures Blei in Wasser unlöslich und durch verdünnte Essigsäure unzersetzbar, aber leicht löslich in Kalilauge ist; und 2) Mehrfach-Schwefelnatrium mit einer freie Essigsäure haltenden Lösung von essigsaurem Blei einen Niederschlag giebt, den bei gleicher Behandlung kein unterschwefligsaures Salz liefert; und dass 3) nach Zusatz von wenig unterschwefligsaurem Natron bei derselben Behandlungsweise die unterschweflige Säure sich mit Sicherheit nachweisen lässt.

Ultramarin kann ziemlich heftig erhitzt werden, ohne sich wesentlich zu verändern. Fortgesetzte Rothgluth unter Luftzutritt färbt es grün dann weiss. In der Weissgluth schmilzt es zu einem farblosen Glase. Chlor und schweflige Säure zerstören es langsam in der Glühhitze. Das Ultramarin ist unlöslich in Wasser und Alkohol, Aether oder Oelen, und in verdünnten alkalischen Lösungen oder Säuren. Die wässerigen Säuren auch Essigsäure oder Salzlösungen von saurer Reaction wie z. B. Alaun, zersetzen es langsam schon in der Kälte schneller beim Erwärmen, wobei sich Schwefelwasserstoff entwickelt und Schwefel mit Kieselsäure im Rückstande bleibt; wird dagegen nach Ritter der Säure ein Metallsalz zugesetzt, welches durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen gefällt wird, so entwickelt sich kein Schwefel-

[1]) Zeitschr. d. Chem. u. Pharm. 1861, 485; oder Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1861, S. 961.

wasserstoff sondern schweflige Säure, und Schwefelmetall scheidet sich aus. Kalk und Barytwasser, Wasserglaslösung, Kali- und Natronlauge wirken auch beim Kochen nicht darauf ein, hingegen wird es durch Schmelzen mit ätzendem kohlensaurem und salpetersaurem Kali und Natron zersetzt.

Für welche der besprochenen Formeln man sich auch entscheiden möge, und es ist wahrscheinlich, dass im Laufe der Zeit noch manche auftauchen wird, das Eine wird nicht bestritten werden, dass wir es beim Ultramarin im Wesentlichen mit einer constanten chemischen Verbindung zu thun haben. Seine Eigenschaften bekunden dies hinlänglich, und wenn auch die Analysen verschiedener Ultramarine nicht die wünschenswerthe Uebereinstimmung zeigen, so erklärt sich dies aus der Fabrikationsmethode und der Art der Bestandtheile, welche sich von den Beimischungen schwer trennen lassen. Guignet [1]) z. B. fand in allen von ihm untersuchten Sorten freien Schwefel und es ist bemerkenswerth, dass das Ultramarin von Ritter, welches im Laboratorium und nicht durch Rösten bereitet wurde, weniger Schwefel als die meisten anderen enthält. Steht es aber fest, dass Ultramarin eine chemische Verbindung ist, so ist die Frage von dem „färbenden Princip" eben damit für den Chemiker erledigt und dieser wird es dem Physiker überlassen, eine Erklärung der Farbe zu geben. Es bleibt dann jedem unbenommen, zwischen der blauen Farbe des Ultramarins und den blauen Modificationen des Schwefels, dessen Eigenschaften und ganzes Verhalten überhaupt noch manchen räthselhaften und zu entwirrenden Knoten bieten, sich irgend einen Zusammenhang zu denken.

Interessant ist übrigens das Factum, dass die Frage „von dem färbenden Princip" seit dem alchymistischen Zeitalter bis auf unsere Tage fortlebt.

Wir geben nachstehend eine Reihe von Analysen verschiedener künstlicher Ultramarine.

Analysen von grünem Ultramarin.

	Elsner.	Stölzel.	Breunlin.		Gentele.	
Kieselsäure	39,9	37,46	38,39	38,79	37,82	39,52
Schwefelsäure	0,4	0,76	0,52	0,58	0,59	0,71
Schwefel α	3,6 }	6,08 {	3,68	3,85	3,00	3,20
Schwefel β	1,0 }		3,49	5,72	3,63	3,11
Thonerde	30,0	30,11	27,38	28,27	29,39	30,47
Eisenoxyd	0,9	(Eisen 0,49)	0,63	0,89	1,40	0,85
Natron	25,5	—	16,93	13,88	25,31	23,09
Natrium	—	19,09	5,29	5,54	—	—
Kalk	—	0,45	0,83	0,90	1,13	1,35
Chlor	—	0,37	—	—	—	—
Thon	—	—	1,70	0,96	—	—
	101,3	94,81	98,84	99,38	102,27	102,30

[1]) Repert. de chim. appliquée 1861, p. 427.

Analysen von blauem Ultramarin.

	Elsner.	Stölzel.	Varrentrapp.	Brunner.	Breunlin I.
Kieselsäure	40,0	38,11	45,60	32,54	36,59
Schwefelsäure	3,4	3,54	3,83	—	1,99
Schwefel α	0,5	4,52	1,69	11,63	2,22
Schwefel β	3,5				8,68
Thonerde	29,5	31,18	23,30	25,25	25,05
Eisenoxyd	1,0	(Fe 0,50)	(Fe 1,06)	2,25	0,91
Natron	23,0	—	21,47	—	17,20
Natrium	—	11,10	—	16,91	3,19
Kalk	—	0,44	0,02	2,38	1,02
Chlor	—	0,91	—	Sauerstoff 9,04	—
Kali	—	—	1,75		—
Rückstand	—	—	—		2,81
Wasser	—	—	—		—
	100,9	90,30	98,72	100,00	99,66

Analysen von blauem Ultramarin.

	Breunlin II.	Gentele I.	Gentele II.	Wilkens I.	Böckmann.
Kieselsäure	38,48	40,42	39,68	36,74	39,06
Schwefelsäure	3,07	3,14	1,18	1,49	—
Schwefel α	1,32	1,34	1,73	12,08	2,26
Schwefel β	4,88	6,61	4,12		8,92
Thonerde	28,45	25,83	31,05	23,97	28,81
Eisenoxyd	0,65	1,09	0,53	1,07	—
Natron	19,23	20,73	19,77	18,15	17,28
Natrium	1,90	—	—	—	3,72
Kalk	0,60	1,18	0,66	1,17	—
Chlor	—	—	—	—	—
Kali	—	—	—	—	—
Rückstand	2,04	—	—	4,73	—
Wasser	—	—	2,10	—	—
	100,62	100,34	100,82	99,40	100,05

Analysen von blauem Ultramarin.

	Wilkens II.	Breunlin III.	Gentele III.	Wilkens III.
Kieselsäure	31,89	37,41	39,65	34,40
Schwefelsäure	1,80	2,27	1,15	1,84
Schwefel α	9,05	1,83	1,23	10,32
Schwefel β		6,98	5,39	
Thonerde	20,59	26,71	30,89	22,98
Eisenoxyd	3,21	1,24	0,76	1,13
Natron	17,57	17,71	18,23	18,60
Natrium	—	2,60	—	—
Kalk	0,30	0,80	0,74	0,53
Chlor	—	—	—	—
Rückstand	15,23	2,29	—	8,92
Wasser	—	—	2,98	—
	99,64	99,84	101,02	98,72

Anmerk. Nro. III. Breunlin ist das Mittel aus 5 Analysen, III. Gentele aus 4, III. Wilkens aus 9 und Böckmann aus 4 Analysen.

α-Schwefel ist derjenige, welcher bei der Zersetzung mit Salzsäure entweicht, β-Schwefel der hierbei im Rückstande bleibende.

Analysen von Ritter
des weissen Ultramarins und des blauen Ultramarins.

Kieselsäure	39,06	Kieselsäure	40,40
Thonerde	31,17	Thonerde	31,88
Natron	14,75	Natron	15,18
Kali	1,60	Kali	1,65
Einfach-Schwefelnatrium	8,09	Natrium 2,39 } Schwefelnatrium	7,94
Doppel-Schwefelnatrium	4,88	Schwefel 5,55 }	
Schwefeleisen	0,11	Unterschwefligsaures Natron	1,84
	99,66		98,89

Die Güte des Ultramarins zu technischen Zwecken, seine Deckkraft und Feinheit zu beurtheilen, erfordert einige Uebung. Die Dunkelheit der Farbe ist ein sehr relativer Beweis ihrer Güte, nicht allein weil es auch ganz schöne helle Nüancen giebt, sondern auch deswegen weil eine sehr feine Farbe immer heller sein wird als eine grobe. Beinahe jedes Fabrikrecept wird einen mehr oder weniger bedeutenden Ueberschuss an Thon angeben, welcher durch reines Ultramarin so zu sagen nur gefärbt wird. Im Innern jedes Ultramarintheilchens bleibt daher ein weisser Kern, welcher durch die nachherige feine Vertheilung auf den Nassmühlen bloss gelegt, die blaue Farbe mit Weiss mengt und heller macht. Zur vergleichenden Bestimmung der Deckkraft mehrerer Sorten Farbe kann man die scheinbar beste als Normalfarbe herauswählen und mit 10 bis 15 Theilen Blanc-fix (gefälltem schwefelsauren Baryt), Bleiweiss oder Gyps auf einem Papier mischen. Den anderen Sorten setzt man soviel Theile von demselben Weiss zu und mischt sie damit, bis die Mischung der Nüancen die Normalfarbe vorstellt. Es ist klar, dass diejenige Sorte am besten deckt, welche die meisten Theile Weiss verbrauchte. Die Alaunbeständigkeit der Farbe zu Zwecken der Papierfabrikation untersucht man, indem man eine gewogene Menge von bestimmter Feinheit in gesättigte Alaunlösung bringt und beobachtet, wie lange sie sich hält, ohne entfärbt zu werden.

Das natürliche Ultramarin gehört immer zu den grössten Seltenheiten und wurde höher als Gold bezahlt. Jetzt ist es kaum noch zu finden. Gmelin bezahlte für 3 Drachmen (nahe 12 Gramm), welche er in Paris zu seinen Untersuchungen kaufte, 50 Franken d. i. etwa der $2^1/_2$ fache Preis des Goldes. Die Anwendung dieser Farbe war daher immer nur auf die Kunstölmalerei beschränkt. Die Entdeckung des künstlichen Ultramarins veränderte die Sache. In Deutschland sind mehrere Fabriken, jede soll durchschnittlich gegen 20000 Ctr. jährlich produciren, zu einem Durchschnittspreise von 38 fl. nach Fürstenau. Nimmt man den Preis des feinsten Ultramarins auch doppelt so hoch, so kosten 12 Gramm doch erst nahezu 1 Kreuzer. Der Verbrauch dieser Farbe hat bei dem niedrigen Preise grosse Dimensionen angenommen. Ultramarin ist für Tapeten- und Papierfabrikation, für alle Arten von Anstrichen, Malerei und Färberei gleich unentbehrlich. Die Kattundruckereien verwenden es zum Drucken und um den Zeugen einen bläulichen Ton zu geben. Die Zuckerfabrikanten und unsere Hausfrauen bezwecken damit, das gelbliche Ansehen des Zuckers oder der Wäsche in ein bläuliches Weiss zu verwandeln. *Hr.*

Ultramarin, blaues, s. Ultramarin S. 5.

Ultramarin, gelbes, gelber Ultramarin. Unter diesem wenig geeigneten Namen kommt der chromsaure Baryt im Handel vor (s. unter Chromsaure Salze) zuweilen gemengt mit schwefelsaurem Baryt.

Ultramarin, grünes, s. unter Ultramarin S. 12.

Ultramarin, weisses, s. S. 15.

Ultramarinasche. Das unreine Ultramarin, welches bei der Fabrikation von natürlichem Ultramarin zuletzt erhalten wird und Gangart und andere fremde Theile enthält (s. unter Ultramarin S. 8).

Ulva, *U.* seu *Rivularia gelatinosa* besteht nach Braconnot[1]) aus grünen Kügelchen und einer ungefärbten Gallerte; letztere ist unlöslich in Wasser, beim längeren Stehen löst sie sich aber darin, diese Lösung verhält sich wie Gummilösung, giebt aber mit Salpetersäure Oxalsäure und nicht Schleimsäure.

Umbelliferon. Ein indifferenter Körper. Zuerst von Sommer und Zwenger[2]) (1859) dargestellt. Formel: $C_{12}H_4O_4$. Es ist danach isomer oder polymer mit Chinon, mit welchem es sonst aber keine weitere Aehnlichkeit hat. Es wird durch trockene Destillation verschiedener Harze hauptsächlich solcher, welche von Umbelliferen stammen, erhalten (daher der Name). So erhält man es durch trockene Destillation von Galbanumgummi (0,83 Proc.), Sagapenumgummi (0,32 Proc.), *Asa foetida* (0,28 Proc.), weiter aus Gummi-Opopanax, den Harzen der Sumbulwurzel, der Angelikawurzel, von *Radix levistici, R. meu* und *R. imperatoriae.* Das Ammoniakgummi giebt kein Umbelliferon, dagegen giebt das alkoholische Extract der Rinde von *Daphne mezereum*, welche Pflanze nicht zu den Umbelliferen gehört, auch diesen Körper.

Das Umbelliferon wird durch trockene Destillation eines der genannten Harze oder der alkoholischen Extracte der genannten Pflanzensubstanzen erhalten. Zweckmässig verwendet man Galbanumgummi; nach Mössmer[3]) am besten gereinigtes, durch Auskochen des rohen Gummi mit Wasser, Lösen des harzigen Rückstandes in Kalkmilch und Fällen der filtrirten Lösung mit Salzsäure dargestellt. Aus dem öligen Destillat scheiden sich beim Stehen Krystalle von Umbelliferon ab, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Wird das weingeistige Extract der Seidelbastrinde destillirt, so enthält das Destillat auch Daphnetin (s. d. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 371); um dieses zu trennen versetzt man die Lösung der gereinigten Krystalle mit essigsaurem Blei, worauf Daphnetin-Bleioxyd niederfällt, während reines Umbelliferon in Lösung bleibt und beim Abdampfen krystallisirt.

Das Umbelliferon bildet sich auch wenn eine concentrirte alkoholische mit Salzsäuregas gesättigte Lösung von reinem Galbanumharz längere Zeit auf 100° C. erhitzt wird.

Das Umbelliferon bildet farblose schwach seidenglänzende rhom-

1) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 206. — 2) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XCVIII, S. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 15; Chem. Centralbl. 1859, S. 369; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXII, S. 199. — 3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 260; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 161.

bische Prismen, sie sind geschmacklos und in der Kälte geruchlos, lösen sich wenig in kaltem aber reichlich in siedendem Wasser, so dass eine heiss gesättigte Lösung beim Erkalten einen Krystallbrei giebt, der nach dem Trocknen eine zusammenhängende verfilzte Masse darstellt. Das Umbelliferon löst sich auch leicht in Alkohol, Aether und Chloroform. Die wässerige Lösung ist bei durchfallendem Licht farblos, bei reflectirtem Licht erscheint sie prächtig blau; ein Zusatz von Alkalien erhöht die Intensität der Farbe, Säuren schwächt sie oder hebt sie auf.

Beim Erwärmen zeigt das Umbelliferon (wie auch seine wässerige Lösung beim Kochen) einen dem Cumarin ähnlichen Geruch; beim stärkeren Erhitzen ist der Geruch dem der Weichselrinde ähnlich, erinnert zugleich an Zimmtöl. Das Umbelliferon schmilzt bei 240° C. zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt; es sublimirt schon vor dem Schmelzen und verflüchtigt sich vollständig ohne Rückstand.

Das Umbelliferon scheint sich weder mit Säuren noch mit Basen zu verbinden; nur durch basisch-essigsaures Blei wird es gefällt; der weisse Niederschlag zersetzt sich beim Auswaschen. Es löst sich in der Wärme in den meisten Säuren selbst in concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung; Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Es reducirt Gold- und Silbersalze, aber wie es scheint nicht die alkalische Kupferoxydlösung.

Wird die Lösung von Umbelliferon in Weingeist mit Brom versetzt, so scheidet sich bromirtes Umbelliferon $C_{12}H_2Br_2O_4$ in Flocken ab, welches durch Abwaschen mit Wasser, dann mit Weingeist, zuletzt durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten wird. Das Bromumbelliferon ist weiss, unlöslich in Wasser; seine alkoholische Lösung zeigt einen lichtgrünen Flächenschimmer (Mössmer).

Chlor greift das trockene Umbelliferon kaum an; wird die wässrige Lösung mit Chlor behandelt, so findet rasch Zersetzung unter Ausscheidung einer geringen Menge eines chocoladefarbenen Pulvers statt (Sommer). *Fe.*

Umbellinsäure nannte Persoz ein Oxydationsproduct des ätherischen Oeles von Anis, Sternanis und Fenchel mittelst Chromsäure. Hempel zeigte, dass diese Säure identisch sei mit Anisylsäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 19).

Umbra, türkische oder cyprische Umbra oder Umber, Umbrabraun, Umbererde, *terre d'ombre*, *terre fine de Turquie umber*, *Argile ochreuse brune;* nach den Analysen von Klaproth und V. Merz wesentlich $3\,Fe_2O_3 \,.\, SiO_3 + 5\,HO$ mit Thonerde und Manganoxyd. Diese Farbe ist ein thoniger Brauneisenstein, der ursprünglich in Umbrien (daher der Name Umbra oder eigentlich Umbrabraun) im Kirchenstaat seinen Namen hat, von wo diese Erde früher ausgeführt wurde, während sie jetzt hauptsächlich von Cypern kommt. Sie bildet derbe kastanienbraune bis leberbraune amorphe Massen, deren Härte 1,5 bis 2,5, das specif. Gewicht 2,2 ist. Sie fühlt sich mager an, hängt an der Lippe und giebt die Eisenreactionen. Sie löst sich etwas in kalter Salzsäure, in heisser Salzsäure unter Entwickelung von Chlor. Beim Erhitzen wird sie unter Wasserverlust dunkelbraun. Diese Farbe kommt so als rohe Umbra vor; die durch Erhitzen wasserfreie

Erde ist braunroth und zugleich weicher, es bildet die sogenannte gebrannte Umbra *terre d'ombre brulée*.

Umbra dient als Wasser- und als Oelfarbe; sie wird häufig mit anderen Farben gemischt. *Fe.*

Umbra, Cölnische, s. **Cölnische Erde oder Cölner Braun**, eine erdige Braunkohle (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 146) die bisweilen als Farbe gebraucht wird statt der echten Umbra.

Undurchdringlichkeit heisst die Eigenschaft der Körper einen Raum so einzunehmen, dass er nicht gleichzeitig von einem anderen Körper erfüllt werden kann. Wenn ein Körper einen Raum vollständig erfüllt, so kann wegen der Undurchdringlichkeit ein anderer nicht diesen Raum einnehmen ohne den ersten Körper zu verdrängen.

Ungarisch-Grün, syn. **Berggrün oder Tyrolergrün**, ist basisch-kohlensaures Kupferoxyd.

Ungarweinöl ist nach Schwarz[1]) wesentlich önanthylsaures Aethyl (s. unter Weinöl).

Unghwarit, Unghvarit, Chloropal zum Theil, ein dem Nontronit verwandtes wasserhaltiges Eisensilicat, dessen Formel noch nicht festgestellt ist. Es wurde zwar dieses Mineral aus Ungarn von Brandes[2]) und von K. v. Hauer[3]), dasselbe von Haar bei Passau in Bayern von F. v. Kobell[4]), das des Meenser Steinberges zwischen Göttingen und Münden in Hannover von Hiller[5]) analysirt, aber nicht entschieden, ob es ursprünglich Eisenoxyd oder Oxydul enthält, sowie die quantitativen Verhältnisse der Kieselsäure und des Wassers durch beigemengten Opal sehr variirend sind. Der Unghwarit ist amorph, findet sich derb und eingewachsen, als Ausfüllung und im Gemenge mit Opal, hat muschligen bis splittrigen Bruch, ist gelblich grün, gras- zeisig- bis pistaziengrün, durch eingetretene Umwandelung braun, wenig glänzend bis schimmernd, im Striche glänzend, an den Kanten schwach durchscheinend bis undurchsichtig, milde, fein anzufühlen, hat die Härte = 2,0 bis 3,0, das specif. Gewicht = 2,1 bis 2,2 und haftet schwach an der Zunge. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar, im Glasrohre erhitzt, wird es braun bis schwarz und magnetisch und giebt reichlich Wasser aus. In Salzsäure ist es löslich Kieselsäure als schleimiges Pulver ausscheidend; in Kalilauge wird das grüne sogleich braun. Wegen des Zusammenvorkommens mit Opal, den es entweder nur färbt oder innig imprägnirt, hat man oft den Chloropal und Unghwarit verwechselt, doch ist jener nur Opal, welcher durch den Unghwarit als Pigment gefärbt ihm ähnlich, dieser ist aber kein Opal. *K.*

Unguentum, syn. **Salbe** (s. Bd. VII, S. 59.)

Unguentum oxygenatum. Die durch Mischen von 8 Theilen Schweinefett mit 1 Thl. Salpetersäure erhaltene Salbe ist mehr oder weniger gelb und härter als das Schweinefett. Die Mischung enthält zum Theil freie Fettsäuren und namentlich Elaïdinsäure neben Elaï-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 82. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. XXXV, S. 29. — [3]) Wiener akadem. Sitzungsberichte Bd. XII, S. 161. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 95. — [5]) N. Jahresber. f. Min. 1858, S. 569.

din, durch Einwirkung der Säure auf Oleïn entstanden. Früher nahm man an das Fett sei durch die Salpetersäure oxydirt, daher der Name.

Unibinärgulden, syn. für **Miargyrit** (s. Bd. V, S. 275).

Unio. Das Blut der Malermuschel *Unio pictorum*, ist eine leichtflüssige fast farblose wenig bläuliche alkalische Flüssigkeit, aus dem sich nach dem Ausfliessen weisslich gelbe fibrinähnliche Flocken absetzen, während die darüber stehende Flüssigkeit sich beim Kochen trübt, aber nicht durch Zusatz von Essigsäure oder Salpetersäure (Witting[1]).

Unionit ist, nach G. J. Brush[2]), ein Zoisit, womit er in den wesentlichen Eigenschaften und in der Zusammensetzung übereinstimmt, obgleich Brush und L. Smith[3]) bei einer früheren Untersuchung eines so benannten Minerals von Unionville in Pennsylvanien ein anderes Resultat erhalten hatten, welches auch nicht mit dem von B. Silliman[4]) erhaltenen übereinstimmte. Es scheint somit über dieses Mineral einige Verwirrung zu herrschen, insofern als von dem gleichen Fundorte ähnlich aussehende aber verschiedene Minerale in den Handel kamen, von denen eines ein Zoisit ist. *K.*

Unipolar. Neben den Leitern und Nichtleitern der Elektricität unterschied Ermann noch unipolare und bipolare Leiter. Manche Körper lassen zwischen die Pole gebracht nur den Strom von einem der Pole in einen guten Leiter übergehen; je nachdem sie den positiven oder den negativen Pol abzuleiten fähig sind, heissen sie positive Unipolarleiter oder negative Unipolarleiter. Die bipolaren Leiter leiten die Elektricität jedes einzelnen Pols ab; die unipolaren wie bipolaren Leiter zwischen den beiden Polen befindlich verhindern die Vereinigung der elektrischen Ströme derselben.

Unitätstheorie, *Système unitaire*. Da die Grösse der Atome der Elemente wie die Grösse der Moleküle der Verbindungen nur dadurch festgestellt werden können, dass man von einer gemeinschaftlichen Einheit *unité de molécule* ausgeht, so nimmt Gerhardt als Einheit des Maasses das Wasser an, dessen Formel er dann $H_2\Theta$ setzt. Er nennt das ganze System dann *Système unitaire*[5]).

Unitarismus hiess in der Elektricitätslehre die von Franklin aufgestellte Ansicht, dass es nur eine Art Elektricität gebe, deren Ueberfluss oder Mangel dann als + oder — zu bezeichnen sei.

Unorganische Chemie, die Chemie der unorganischen Körper s. 2. Aufl. unter Chemie Bd. II, S. 962.

Unorganische Substanzen heissen ursprünglich die aus dem Mineralreich abstammenden natürlich vorkommenden Substanzen, dann auch alle künstlich dargestellte Verbindungen welche sich ihnen als analog anreihen, als Gegensatz zu den organischen Körpern (s. d. Art. Bd. VI, S. 735 und 2. Aufl. und Chemie Bd. II, 2, S. 962).

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 121; Chem. Centralbl. 1858, S. 492. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 456. — [3]) Ebendas. Bd. LIX, S. 164. — [4]) Liebig und Kopp Jahresber. 1849, S. 763. — [5]) Vergl. Gerhardt's, Traité. Paris 1856, T. IV, p. 581; Kekulé, Organ. Chem. Erlangen 1861, Bd. I, S. 85.

Unschlitt, syn. **Talg**.

Unteracetylige Säure nennen Weidmann und Schweizer einen Körper, welcher der Essigsäure gegenüber als eine niedrigere Oxydationsstufe von Acetyl C_4H_3 angesehen werden könnte; er soll im Xylit enthalten und seine Zusammensetzung $C_8H_6O_3$ sein. *Fe.*

Unterbasen, syn. **Subalkaloide** (s. Bd. VIII, S. 402).

Unterbenzoylige Säure. So nennen Löwig und Weidmann[1]) ein Zersetzungsproduct des benzoësauren Aethyls mit Natrium, nach ihnen $C_{28}H_{12}O_5$, weil es dieser empirischen Zusammensetzung nach als ein niedrigeres Oxyd des Benzoyls angesehen werden kann. Die aus Benzoëäther und Natrium enthaltene Masse wird mit Aether ausgezogen, beim Abdestilliren des Aethers bleibt unreine unterbenzoylige Säure die durch Auskochen mit Säure und Wasser gereinigt wird.

Die so erhaltene gelbbraune harzartige Masse ist unlöslich in Wasser, schmilzt leicht im Wasserbade, ist nicht flüchtig, zersetzt sich bei höherer Temperatur. Der Körper löst sich in Alkalien, die mit Salpetersäure neutralisirte Flüssigkeit wird durch Kalk- und Barytsalze, durch Eisenoxydsalze, Bleioxydsalze und Quecksilberoxydsalze gefällt. Das unlösliche Bleisalz ist $2PbO . C_{28}H_{10}O_3$. *Fe.*

Unterbromige Säure s. unter **Bromsäuren**.

Unterchlorige Säure und **Unterchlorsäure** s. unter **Chlorsäuren**.

Untercocculinsäure s. **Unterpikrotoxinsäure**.

Untercyansäure ward das Cyamelid oder die unlösliche Cyanursäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 303) zuerst genannt.

Untergährung s. unter **Gährung** u. unter **Bier** (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1061).

Unterharze, Halbharze, *Sousresines*[2]) nannte man früher nach Bonastre die Harze, welche in Aether und in kaltem Alkohol unlöslich, in heissem Alkohol löslich sind. Der Begriff von einem Halbharz ist unbestimmt und verdient keine Berücksichtigung.

Unterhefe s. unter **Hefe** (s. Bd. IV, S. 838).

Unterhydrothionsäure, syn. für **Wasserstoffpersulfid** oder **Wasserstoffschwefel** (s. Bd. VII, S. 702).

Unterjodige Säure und **Unterjodsäure** s. unter **Jodsäure**.

Unterkohlensäure hat man früher wohl die Oxalsäure genannt, weil die wasserfrei gedachte Säure nach der einfachsten Formel C_2O_3 der Kohlensäure gegenüber als solche angesehen werden kann.

[1]) Pogg. Annal. Bd. L, S. 105; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 299.
[2]) Journ. de pharm. 1823, T. IX, p. 178.

Unterlauge s. unter Seife (Bd. VII, S. 755).

Untermargarylsäure, früher Synonym für Stearinsäure, deren Zusammensetzung $= C_{68}H_{68}O_7$, während die der Margarinsäure $= C_{68}H_{68}O_8$ angenommen war, man konnte danach beide als verschiedene Oxyde des Radicals Margaryl (s. d. Bd. V, S. 135) ansehen.

Untermekoninsalpetersäure nennt Couërbe das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Mekonin (s. Bd. V, S. 154).

Unteroxyde, syn. Suboxyde, s. unter Oxyde.

Unterphosphorige Säure s. unter Phosphorsäure Bd. VI, S. 303.

Unterphosphorsäure s. unter phosphatische Säure Bd. VI, S. 241.

Unterpikrotoxinsäure nennen Pellétier und Couërbe eine in den Schalen der Samen von *Menispermum cocculus* L. enthaltene Substanz, welche weniger Sauerstoff enthalten soll als das Pikrotoxin (s. Kokkelskörner Bd. IV, S. 571).

Unterpiotinsäure, *Acidum hyperpioticum* nannte Berzelius[1]) die Hydromargarinsäure (s. d. Art. Bd. III, S. 953).

Untersäuren hat man (entsprechend der Bezeichnung Unterbasen oder Subalkaloide) solche Körper genannt, welche, ohne Säuren zu sein und die basische Reaction von Basen aufheben zu können, sich doch mit ihnen verbinden können wie z. B. Zucker, Gummi u. a. m. Die Bezeichnung ist unpassend.

Untersalpetersäure s. unter Salpetersäuren (Bd. VII, S. 179).

Untersalpetermekonsäure, syn. Untermekoninsalpetersäure.

Untersalpetrige Säure ward früher wohl die salpetrige Säure genannt, indem dann die Untersalpetersäure als salpetrige Säure bezeichnet wurde.

Unterschwefelsäure und Unterschweflige Säure s. unter Schwefelsäure Bd. VII, S. 610 und 615.

Unterschwefelsäure, geschwefelte, syn. Trithionsäure (s. Bd. VII, S. 627).

Unterschwefeluren-Schwefelwasserstoff syn. Flaveauwasserstoff (s. unter Cyan 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 283).

Untersulfophosphorige Säure, syn. Phosphorsulfür (s. Bd. VI, S. 463).

[1]) Jahresber. Bd. XVIII, S. 292.

Unverbrennliche Stoffe sind im strengsten Sinne solche, die auch beim Erhitzen an der Luft sich nicht oxydiren; in diesem Sinne sind also keinerlei organische Stoffe als „unverbrennlich" zu bezeichnen. Das einzige Material zu wirklich „unverbrennlichen" Kleidern ist der Asbest, welcher schon von den Römern zu Geweben verwendet ward, um bei Verbrennung der Todten die Asche zu sammeln. Man hat versucht, solche Asbest-Gewebe für Feuerwehren anzuwenden, sie sind aber selbst abgesehen von dem hohen Preise nicht haltbar und zu gut die Wärme leitend.

Man hat nun seit längeren Zeiten versucht den Geweben von Leinen oder Baumwolle ihre leichte Entzündbarkeit und das leichte Aufflammen zu nehmen, was man dadurch erreicht, dass man solche Zeuge mit gewissen Salzlösungen imprägnirt.

Um leicht entzündbare Stoffe wie Holz, gemalte Leinwand u. dergl. unverbrennlich d. h. schwerer entzündlich zu machen, hat man sehr verschiedene Salze empfohlen; Wild nahm schon 1735 hierzu ein Gemenge von Alaun, Borax und Vitriol, Fuchs empfahl hierzu das von ihm erfundene Wasserglas, später sind dann Alaun, phosphorsaures Natron, phosphorsaures Ammoniak, Salmiak, Borax und verschiedene andere schwefelsaure, phosphorsaure, weinsaure u. a. Salze empfohlen (von Hermbstedt, Delisle, Gay-Lussac u. A.); man hat auch wohl unlösliche Salze in den Geweben niedergeschlagen, indem man sie z. B. zuerst mit schwefelsaurem Natron imprägnirte dann in eine Chlorcalciumlösung brachte.

Durch viele Unglücksfälle, die in den letzten Jahren besonders in England durch Entzündung von Damenkleidern an den dort gebräuchlichen Kaminen stattfanden, wurden die Versuche über die Anwendung solcher Salze wieder aufgenommen; die ausgedehntesten Versuche in dieser Beziehung sind in der letzten Zeit von Oppenheim und Versmann[1]) angestellt. Sie versuchten mehr als 40 verschiedener Salze; sie fanden von allen den früher vorgeschlagenen Salzen das schwefelsaure Ammoniak am zweckmässigsten; die Zeuge wurden in eine Lösung getaucht, welche 7 Proc. krystallisirtes Ammoniumsulfat enthielt. Recht zweckmässig ist auch das von Thouret angewandte Gemenge von 3 Thln. Salmiak und 2 Thln. phosphorsaurem Ammoniak. Bei den mit diesem Salz und den anderen sonst vorgeschlagenen Salzen präparirten Zeugen zeigte sich der Uebelstand, dass beim Bügeln oder Plätten derselben das heisse Eisen nicht gut über die Zeuge gleitet; bei einigen wirkt die Plätthitze zerstörend auf die Gewebsfaser ein, bei anderen wird das Eisen angegriffen. Nur das wolframsaure Natron zeigte sich hier brauchbar, indem die damit präparirten Stoffe sich gut plätten liessen; zum Tränken der Zeuge werden 28 bis 30 Thle. eines Gemenges von wolframsaurem Natron mit wenig phosphorsaurem Natron in 100 Thln. Wasser gelöst; nach einer anderen Angabe sollen 25 Pfd. wolframsaures Natron mit 100 Pfd. Wasser unter Zusatz von etwa 3 bis $3^3/_4$ Pfd. phosphorsaurem Natron gelöst werden; oder man nimmt eine Lösung von wolframsaurem Natron von 1,140 specif. Gewicht und setzt 3 Proc. Natronphosphat zu. Der Zweck des letzteren Salzes ist die Bildung von saurem leicht krystallisirbarem und schwer-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 433; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 66.

löslichem wolframsauren Salze zu verhindern; die Zeuge werden zuerst gestärkt dann leicht getrocknet, und darauf in der Lösung des wolframsauren Salzes damit vollständig getränkt; nach dem Trocknen werden sie wie gewöhnlich geplättet.

Dies Fixiren von unlöslichen Stoffen auf feinen Geweben zeigte sich nicht praktisch; für manche Zwecke kann man Zinnoxyd darin niederschlagen, indem man die Zeuge zuerst in Lösung von Zinnchlorür oder Zinnchlorid bringt und dann in Sodalösung [1]). *Fe.*

Upas [2]) ist die Malayische Bezeichnung für Gift und insbesondere für Pflanzengift, wofür übrigens auf Celebes und Borneo auch wohl der Name Ipo gebraucht wird. Gewöhnlich aber versteht man darunter zwei in Ostindien gebrauchte Pfeilgifte, das Upas Antjar und Upas Radja. Nächst diesen beiden Pfeilgiften wird noch von Breton und J. Müller ein drittes als Upas der Najas oder Rajas bezeichnet, während ein viertes von den Poggi-Inseln stammendes von van Hasselt angeführt wird; es sind übrigens nur die beiden ersteren genauer gekannt. *G.-B.*

Upas Antjar. Zur Bereitung dieses Pfeilgiftes dient *Antiaris toxicaria* Lesch, der Giftbaum von Macassar; er führt einen Milchsaft, welcher das Gift enthält. Dasselbe ist von Mulder isolirt und unter dem Namen Antiarin beschrieben (vergl. die Artikel Antiarharz und Antiarin 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 40 u. 41). Der bei 100° C. getrocknete Milchsaft des Giftbaums von Macassar enthält 3,5 bis 3,7 Proc. Antiarin, welches zu $^1/_{30}$ Gran und selbst in noch geringerer Dosis nach van Hasselt und Mulder Kaninchen, denen es inoculirt wird, tödtet. Zur Bereitung des Upas Antjar benutzt man den klebrigen gelblich weissen Milchsaft der Rinde des Stammes und der Zweige, den man durch Einschnitte oder nach neueren Angaben durch Einstechen eines spitzen Bambusrohrs gewinnt. Als Zusätze dienen gemahlener Pfeffer, Zwiebelsaft, Galgant, Zerumbet, Theile einer Arumspecies Njampoo genannt, *Sanguis draconis* u. a. m. Der Saft wird nicht gekocht, sondern langsam zu einer weichen rothbraunen Harzmasse eingedickt, die man an der Sonne trocknen lässt. Im getrockneten Zustande ist es in seinem Aeusseren dem Opium sehr ähnlich. Mit Wasser giebt es eine braune Emulsion. Nach Mulder sind darin ausser Antiarin ein nichtgiftiges Harz, Gummi, Zucker und anorganische Salze enthalten. Die von Lilienfeld aufgestellte Behauptung, der Milchsaft von *Antiaris toxicaria* sei an und für sich nicht giftig, sondern werde es erst durch eine Gäh-

[1]) Polyt. Centralbl. 1860. S. 288, 637 u. 1003; 1862, S. 350 u. S. 557; Chem. Centralbl. 1860, S. 352; Archiv d. Pharm. Bd. CXIII, S. 91.

[2]) Literatur: Decamp und Leschenault, Journ. de phys. de chim. et d'histoire nat. 1811, p. 471; Flörke's Repert. Bd. II, Heft 4. — Leschenault, Annal. du Musée d'hist. nat. VIII. année p. 456; Trommsdorff's Journ. Bd. XXII, S. 282 bis 314. — Trommsdorff, ebendas. Bd. II, S. 45. — Pellétier et Caventou, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXVI, p. 44; Schweigg. Journ. Bd. XLII, S. 65 bis 86. — Wittig, Brandes' Arch. 1828, Bd. XXIV, S. 129. — Horsfield, ebendas. Bd. XXVIII, S. 303. — Mulder, Pogg. Annal. Bd. XLIV, S. 414; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 119. — Hammond, Americ. med. journ. T. LXXX, p. 163. — Kölliker, Virchow's Archiv f. path. Anat. Bd. X. — Marx, die Lehre von den Giften, 1829. — J. Müller, encyclop. Wörterb. d. med. Wissenschaft, Bd. XXXVI. — Pelikan, Beiträge zur gerichtl. Med. Würzburg 1855. — Fernere literarische Nachweise: Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 419.

rung, welche die oben angeführten pflanzlichen Zusätze vermitteln, ist nach van Hasselt unrichtig.

Nach dem letztgenannten Autor gehört Upas Antjar zu den Rückenmarksgiften, während Kölliker und Pelikan bei ihren Versuchen, die sie mit Upas Antjar anstellten, welches sie von van Hasselt erhielten, als erstes Symptom oft schon nach 5 bis 10 Minuten erfolgenden Stillstand des Herzens und bald darauf schnelles Erlöschen der Muskel- und später der Nervenreizbarkeit beobachteten. Nach den übereinstimmenden Beobachtungen von Delille, Magendie, Andral, Pellétier und Caventou, welche van Hasselt zu bestätigen Gelegenheit hatte, wirkt das Gift injicirt zu $^1/_4$ Gran auf Kaninchen, zu $^1/_2$ Gran auf Hunde, und zu 4 bis 6 Gran auf grössere Thiere (Büffel) tödtlich. Auch vom Magen aus wirkt es tödtlich, erfordert aber dann wie es scheint grössere Dosen. *G.-B.*

Upas Radja, Upas Tieuté, auch Upas Tjettik und in Hinterindien als Sung-sig (Dolchgift) bezeichnet. Dieses Pfeilgift wird aus den in Scheiben geschnittenen jüngeren Wurzeln und der Rinde älterer Wurzeln von Strychnos Tieuté einem Strauche in den Wäldern Javas bereitet, und zwar durch einstündiges Abkochen unter Zusatz verschiedener minder wesentlicher Ingredienzien.

Frisch bereitet ist es bräunlich-schwarz, im trockenen Zustande dem Opium ähnlich, es schmeckt bitter, ist zum grössten Theil in Alkohol löslich, und enthält nach den Untersuchungen von Pellétier und Caventou als wirksame Bestandtheile Strychnin und Brucin. Nach den Versuchen von Horsfield und Mayer wirkt das Gift gerade so wie das frische Extract von Strychnos Tieuté, so dass also auch hier die Zusätze für die Wirkung der Gifte unwesentlich erscheinen.

Upas Tieuté gilt in Ostindien für das stärkste und gefährlichste Pfeilgift (daher der Name Radja, fürstlich).

Horsfield, der die Bereitung der ostindischen Pfeilgifte zuerst näher kennen lehrte, hat manches als Fabel bezeichnet, was früher davon erzählt wurde, so namentlich den Zusatz von thierischen Stoffen, wie des Speichels von *Platydactylus guttatus* und anderer Gekkones. Die Pfeilgifte werden gewöhnlich, so wie sie fertig sind, auf die Pfeile gestrichen, zum Theil aber namentlich auf Java in kleinen mit einem Blatte verschlossenen Bambusbüchschen, auf Borneo in zusammengerollten mit Cocosfasern umwickelten Palmblättern aufbewahrt. Der Volksglaube betrachtet 2 bis 3 Jahre als die Grenze ihrer Wirksamkeit, doch lassen sie sich, wenn sie vor Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt werden, 10 Jahre und länger wirksam erhalten, obgleich sie allerdings an Schnelligkeit der Wirkung allmälig verlieren. Die Upasgifte werden nur auf Pfeile von Bambus oder Palmholz, auf Java Peser, Malayisch Sompit genannt, welche aus Blaserohren, Sompitan, geschossen werden, gestrichen.

Gegen Verwundungen mit vergifteten Pfeilen gebraucht man in Ostindien die Zwiebel einiger Amaryllideen, *Crinum asiaticum* und *Crinum moluccanum*, welche emetisch und diaphoretisch wirken. *G.-B.*

Upas tieuté, Upas Tjettik siehe den vorstehenden Artikel.

Upasanthiargift } s. unter Upas Antjar.
Upasanthiarin }

Uraethan, syn. Urethan.

Uralit wurde eine Pseudomorphose des Amphibol nach Augit vom Ural genannt. *K.*

Uralitporphyr ist ein Aphanitporphyr vom Ural genannt worden, welcher den Uralit als Einsprengling, zum Theil auch noch Labradoritkrystalle enthält. *K.*

Uralorthit ist Orthit von der Umgebung des Ilmensees bei Miask am Ural. Derselbe wurde früher mit Tscheffkinit verwechselt, von R. Hermann [1]) als Orthit erkannt und analysirt, desgleichen von v. Schubin [2]) und von Ulex [3]). *K.*

Uramil. Ein stickstoffhaltender von der Harnsäure derivirender amidartiger Körper. Von Liebig und Wöhler [4]) (1838) zuerst dargestellt und untersucht. Formel: $C_8 H_5 N_3 O_6$. Dieser Körper kann als das secundäre Amid einer unbekannten Säure $C_8 H_3 NO_{10}$ angesehen werden ($C_8 H_3 NO_{10} + N_2 H_6 = C_8 H_5 N_3 O_6 + 4 HO$), deren Aminsäure die Dialursäure ($C_8 H_4 N_2 O_8$) wäre. Zur Darstellung dieses Körpers wird eine kalt gesättigte wässerige Lösung von thionursaurem Ammoniak zum Kochen erhitzt und mit Salzsäure versetzt; man lässt erkalten, wo Uramil sich in Krystallen absetzt, die abgewaschen und getrocknet werden. Das thionursaure Ammoniak zerfällt hierbei in Uramil und schwefelsaures Ammoniak ($C_8 H_{13} N_5 O_{14} S_2 = C_8 H_5 N_3 O_6 + N_2 H_8 O_2 . S_2 O_6$). Das Uramil wird auch aus Alloxantin erhalten durch Erhitzen der Lösung bei Abschluss von Luft mit Ammoniak, oder durch Erhitzen von gelöstem Alloxantin mit gelöstem Chlorammonium oder oxalsaurem Ammoniak (s. unter Alloxantin 2. Aufl. Bd. I, S. 553).

Das Uramil krystallisirt in weissen seidenglänzenden fadenartig vereinigten harten Nadeln, die sich nicht in kaltem und wenig in kochendem Wasser lösen.

Das Uramil röthet sich an der Luft und in der Wärme. Mit starker Salpetersäure gekocht löst es sich unter Entwickelung von salpetriger Säure und Bildung von Alloxan und salpetersaurem Ammoniak. Das Uramil löst sich in der Kälte in Schwefelsäurehydrat und wird durch Wasser wieder unverändert daraus gefällt; wird die mit etwas Wasser verdünnte Lösung in Schwefelsäure gekocht, so bildet sich Ammoniak und Uramilsäure (s. d. Art.).

Das Uramil löst sich in wässerigem Ammoniak und in Kalilauge in der Kälte, und wird durch Säuren unverändert gefällt. Wird Uramil in der Wärme in Kalilauge gelöst, so entwickelt sich Ammoniak, die blassgelbe Lösung zieht an der Luft begierig Sauerstoff an, färbt sich, und beim Stehen scheiden sich aus der dunkelrothen Lösung grünlich metallisch glänzende Krystalle von purpursaurem Kali ab. Wird das Uramil mit Kalilauge gekocht, so bildet sich unter Ammoniakentwickelung Uramilsäure (s. d. Art.). Beim Kochen des Uramils mit

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 273; Bd. XLIII, S. 106. — [2]) Russisches Bergjournal Bd. I, S. 475. — [3]) N. Jahresb. f. Min. 1843, S. 55. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 274, 313 u. 323.

nicht zu viel Silberoxyd oder Quecksilberoxyd bildet sich unter Abscheidung von Metall Murexid.

Beim Erhitzen einer concentrirten überschüssigen Lösung von cyansaurem Kali mit Uramil bis die Flüssigkeit sich an der Luft nicht mehr röthet, entsteht nach Schlieper und Baeyer[1]) eine neue Säure, die Pseudoharnsäure, $C_{10}H_6N_4O_8$, deren Kalisalz sich aus der kalischen Flüssigkeit krystallinisch abscheidet; wird dieses Salz in Kalilauge gelöst mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die Pseudoharnsäure als weisses krystallinisches Pulver ab. Sie ist geschmacklos und geruchlos, wenig löslich in Wasser, aber leicht löslich in ätzenden Alkalien. Die Pseudoharnsäure giebt mit Salpetersäure erhitzt Alloxan, mit Bleihyperoxyd erhitzt giebt sie pseudoharnsaures und oxalsaures Blei, Harnstoff und vielleicht oxalursaures Blei, aber kein Allantoin. Uebermangansaures Kali zersetzt die Pseudoharnsäure schon in der Kälte.

Die pseudoharnsauren Salze werden aus der Säure und den Hydraten, Carbonaten oder Acetaten der Basen erhalten oder direct aus Uramil durch Behandeln mit den entsprechenden cyansauren Salzen. Die Salze sind mit Ausnahme des Natronsalzes schwer löslich in Wasser; beim Glühen schmelzen sie und geben Cyanmetall.

Pseudoharnsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . C_{10}H_5N_4O_7 + 2HO$, wird durch Erhitzen von Uramil mit cyansaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniak oder durch Lösen der Säure in verdünntem Ammoniak erhalten. Es krystallisirt in kleinen Blättchen oder voluminösen Nadeln, es löst sich in concentrirtem Ammoniak nicht leichter als in verdünntem; es verliert bei 100°C. 2 Aeq. Krystallwasser; bei 130° C. wird es roth und verliert Ammoniak.

Mit Aethylamin und Anilin bildet die Pseudoharnsäure Salze, die sich dem Ammmoniaksalz ähnlich verhalten.

Pseudoharnsaurer Baryt, $BaO . C_{10}H_5N_4O_7 + 5HO$, bildet lange Nadeln.

Pseudoharnsaures Bleioxyd, $PbO . C_{10}H_5N_4O_7 + 2HO$, ist krystallisirbar.

Pseudoharnsaures Kali, $KO . C_{10}H_5N_4O_7 + 2HO$, bildet kleine glänzende Schüppchen, welche erst bei 140°C. alles Krystallwasser verlieren; bei 180°C. zersetzen sie sich.

Pseudoharnsaures Natron, $NaO . C_{10}H_5N_4O_7 + 4HO$, bildet blumenkohlähnlich gruppirte Prismen; sie lösen sich leicht in heissem Wasser und in ätzender Natronlauge; Alkohol fällt aus dieser Lösung amorphes Salz von gleicher Zusammensetzung wie die Krystalle. Diese verlieren bei 140°C. das Krystallwasser.

Das Kalksalz wird durch Fällen der gelösten Alkalisalze aus heisser Lösung mit Chlorcalcium erhalten; auch das Kupferoxyd-, Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxydsalz sind krystallisirbar; das Silbersalz ist leicht zersetzbar. *Fe.*

Uramilsäure. Zersetzungsproduct des Uramils. Von Liebig und Wöhler[2]) dargestellt und untersucht. Formel: $C_{16}H_{10}N_5O_{15}$,

[1]) Instit. 1860, p. 182; Jahresber. 1860, S. 327. Die ausführliche Abhandlung ist in der letzten Zeit nach Vollendung des Druckes dieses Artikels in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVII S. 3 veröffentlicht.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 314.

vielleicht getrocknet $C_{16}H_9N_5O_{14}$. Die Uramilsäure bildet sich beim Erhitzen von Uramil mit verdünnten Säuren oder Alkalien indem dieses hier unter Abscheidung von Ammoniak Wasser aufnimmt: $2 . C_8H_5N_3O_6 + 3 HO = C_{16}H_{10}N_5O_{15} + NH_3$. Zur Darstellung von Uramilsäure löst man Uramil in kalter Schwefelsäure, setzt etwas Wasser bis zur anfangenden Trübung zu, und kocht dann unter Ersetzung des verdampften Wassers bis die Lösung nicht mehr durch Wasser fällbar ist, worauf zum Krystallisiren abgedampft wird. Die Uramilsäure bildet sich auch, wenn thionursaures Ammoniak in wässeriger Lösung mit Schwefelsäure versetzt erhitzt wird; es bildet sich hier zuerst Uramil, welches dann in Uramilsäure übergeht.

Die Uramilsäure bildet seidenglänzende Nadeln oder wasserhelle stark glänzende vierseitige Säulen, die sich in 6 bis 8 Thln. kaltem und in 3 Thln. heissem Wasser lösen, die Lösung ist schwach sauer. Die Krystalle röthen sich schwach bei 100° C.; sie lösen sich ohne Gasentwickelung und Schwärzung in concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure; beim Kochen mit letzterer entwickelt sich salpetrige Säure, die dabei entstehende Lösung giebt beim Abdampfen weisse Krystalle, die sich in wässerigem Kali lösen, durch Essigsäure aber wieder daraus gefällt werden.

Beim Kochen von Uramilsäure mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure bildet sich Alloxantin; nach Gregory entsteht zuerst Dialursäure, welche bei Luftzutritt theilweise in Alloxantin übergeht.

Die Uramilsäure giebt mit Ammoniak und den eigentlichen Alkalien krystallisirbare lösliche Salze, welche durch Essigsäure gefällt werden. Auf Zusatz von Ammoniak fällt die Uramilsäure die Baryt- und Kalksalze; der dicke weisse Niederschlag ist in viel Wasser löslich. Aehnlich fällt das uramilsaure Ammoniak auch Silberlösung, der Niederschlag enthält 64 Proc. Silber. *Fe.*

Uran, Uranium, Uraniummetall, ein zu den Metallen gehörendes Element, welches sich in vielen Beziehungen dem Eisen und Nickel und dem Chrom nähert. Symbol U (zuweilen Ur); Atomenzahl 60,0 oder 750,0; früher hatte Arfvedson die Atomzahl zu 217 (2711) bestimmt, indem er das Oxydul (UO) für reines Metall, und die Verbindung U_3O_4 für Oxydul hielt, welchen Irrthum Péligot zunächst nachwies (s. unter Atomgewichte, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 506).

Klaproth[1]) bemerkte 1789 zuerst in der Pechblende dann auch in anderen Erzen ein eigenthümliches Metall, welches er nach dem Planeten Uranium nannte; Richter[2]), Buchholz[3]), Lecanu[4]), Brande[5]), besonders Berzelius[6]) und Arfvedson[7]) untersuchten die Uranverbindungen näher. 1840 fand Péligot[8]), dass der als metallisches Uran betrachtete Körper Uranoxydul (UO) sei; er stellte zuerst Uranmetall dar und bestimmte dann das richtige Atomgewicht des Me-

1) Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper Bd. II, S. 197. — 2) Uraniumkönig; Neue Gegenstände der Chemie Bd. I, S. 1; Bd. IX, S. 36. — 3) Gehlen's n. allgem. Journ. d. Chem. Bd. IV, S. 17 u. 134. — 4) Schweigg. Journ. Bd. XLIV, S. 35. — 5) Quart. Journ. of Scienc. T. XIV, p. 86; Schweigg. Journ. Bd. XIV, S. 1. — 6) Poggend. Annal. Bd. I, S. 359; Berzel. Jahresber. Bd. XXII, S. 116. — 7) Poggend. Annal. Bd. I, S. 245. — 8) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. V, p. 5; T. XII, p. 1249; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 141; Bd. XLIII, S. 255; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 494; Bd. XXIV, S. 442.

talls; nach ihm haben besonders Ebelmen[1]), Rammelsberg[2]), Wertheim[3]), Patera[4]), Drenkmann[5]) u. A. uns mit den Uranverbindungen näher bekannt gemacht.

Das Uran gehört nicht zu den bis jetzt häufig aufgefundenen Metallen, die natürlichen Verbindungen desselben sind die Pechblende (welche fast allein zur Darstellung von Uranverbindungen benutzt wird), der Uranglimmer, Uranocker, Uranvitriol, Uranotantalit u. a.; geringe Mengen Uran sind bis jetzt im Euxenit und Yttrotantalit gefunden.

Zur Darstellung von Uranmetall wird in einem glasirten Porcellantiegel Natrium gebracht, darüber Chlorkalium, und darauf ein Gemenge von Uranchlorür mit Chlorkalium (letzterer Zusatz ist nur um die Einwirkung zu mässigen); der Porcellantiegel wird in einen mit Kohle ausgefütterten Thontiegel gebracht, der mässig erhitzt wird bis zum Eintritt der lebhaften Reaction; ist diese vorbei, so erhitzt man den Tiegel sogleich in einem Gebläseofen 15 bis 20 Minuten bis zur hellen Rothglühhitze; beim Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser bleibt Uranium in kleinen Kügelchen zurück (Péligot[6]).

Das so dargestellte Uranmetall ist weiss wie Eisen und Nickel und hämmerbar, weicher als Stahl, von 18,4 specif. Gewicht; zum Theil wird es als schwarzes Pulver erhalten. Das durch Kalium dargestellte Metall läuft an der Luft bald gelblich an, verbrennt beim Erhitzen mit lebhaftem Glanz zu schwarzem Oxydul; von Wasser wird es nicht oxydirt, von verdünnten Säuren aber unter Wasserstoffentwickelung gelöst. Mit Chlor bildet es direct Chlorür, mit Schwefel verbindet es sich beim Erhitzen unter Lichtentwickelung.

Wird Uranoxydul vor dem Knallgasgebläse erhitzt oder durch starkes Glühen mit Blut reducirt, so erhält man ein stahlgraues äusserst hartes Metall, das sich nicht in Salzsäure löst sondern nur in Königswasser; Berzelius betrachtet dies als eine allotropische Modification des Urans. *Fe.*

Uran, Erkennung und Bestimmung. Die Uranverbindungen sind bis jetzt nur sparsam gefunden. Uran findet sich als Uranoxydverbindungen zum Theil als Uranoxydoxydulverbindungen.

Die Uranoxydulsalze zeichnen sich durch die grüne Farbe für sich und in Lösungen aus, sie geben mit Alkalien rothbraune, mit kohlensauren und phosphorsauren Alkalien grüne Niederschläge, mit Schwefelammonium in neutralen Lösungen einen braunen Niederschlag. Diese Verbindungen sind überdies leicht vor dem Löthrohr zu erkennen, und dadurch dass sie durch Oxydation in Uranoxydsalze übergehen. Die Uranoxydsalze sind ausgezeichnet durch ihre gelbe oder grünlichgelbe Färbung, durch die gelben Niederschläge welche reine und kohlensaure Alkalien in den Lösungen hervorbringen, durch die Löslichkeit des mit einfach- oder doppelt-kohlensaurem Alkali er-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. V, p. 189; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 286. — [2]) Poggend. Annal. Bd. LV, S. 318; Bd. LVI, S. 125; Bd. LIX, S. 1. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 209. — [4]) Wien. Akad. Ber. 1849 Mai, S. 353; Bd. IX, S. 842; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 397; Pharm. Centralbl. 1854, S. 236; Chem. Centralbl. 1856, S. 843; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 36; Bd. CXLI, S. 372. — [5]) Zeitschr. f. d. gesammten Naturw. Bd. XVII, S. 113; Jahresber. 1861, S. 255. — [6]) Compt. rend. T. XLII, p. 72; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 256; Chem. Centralbl. 1856, S. 223.

haltenen Niederschlags im Ueberschuss des Fällungsmittels und Zersetzen dieser Lösung durch Kochen für sich oder durch Zusatz von kaustischem Alkali. Charakteristisch ist das verschiedene Verhalten der durch fixe Alkalien und durch Ammoniak erhaltenen gelben Niederschläge von uransaurem Alkali (s. S. 51), die ersteren bleiben beim Glühen für sich unverändert; der Ammoniakniederschlag giebt beim Glühen grünes Uranoxydoxydul. Charakteristisch ist weiter das Verhalten der Lösungen gegen Schwefelammonium (dunkelbrauner im Ueberschuss nicht löslicher Niederschlag); das Verhalten vor dem Löthrohr gegen Phosphorsalz (im Reductionsfeuer besonders beim Erkalten eine rein grüne Perle, im Oxydationsfeuer ein klares gelbes Glas) und gegen Soda (dadurch nicht reducirt und aufgelöst).

Die Uranoxyd-oxydulsalze zeichnen sich dadurch aus, dass die durch Alkalien und ihre Salze erhaltenen Niederschläge schwarzbraun oder schmutzig grün sind, dass die durch einfach- und besonders durch doppelt-kohlensaure Salze oder kohlensaures Ammoniak erhaltenen schmutzig grünlichen Niederschläge in dem Fällungsmittel löslich sind; diese Salze sind durch Salpetersäure leicht in Uranoxydsalze überzuführen und als solche leicht zu erkennen.

Bei der quantitativen Bestimmung von Uran wird dasselbe hauptsächlich in der Form von Uranoxydoxydul $UO . U_2O_3$ gewogen, weil dieser Körper sich beim Glühen von Uranoxyd wie von Uranoxydul an der Luft bildet, oder man bestimmt es als Uranoxydul.

Ist das Uran aus Verbindungen zu bestimmen, welche ausser Uran keine feuerbeständigen Theile enthalten, so wird es bei Zutritt der Luft geglüht, bis sich das Gewicht nicht mehr ändert. Man erhält Uranoxydoxydul, von welchem 100 Gewichtstheile 84,9 Uran oder 96,22 Uranoxydul oder 101,9 Uranoxyd entsprechen. Statt in Luft kann das Uran auch in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht werden (in einer Röhre oder in einem Tiegel mit durchbohrtem Deckel); man lässt dann aber auch in dieser Atmosphäre von Wasserstoffgas erkalten; man hat nun Uranoxydul, welches, wenn es hinreichend stark geglüht war, sich an der Luft nicht verändert; 100 Thle. Uranoxydul sind = 88,23 Uran oder 105,88 Uranoxyd.

Ist Uranoxyd in einer Lösung erhalten, so wird es durch Ammoniak gefällt; der Niederschlag wird mit Salmiak haltendem Wasser ausgewaschen (bei reinem Wasser würde das Uranoxyd in Wasser vertheilt als gelbliche Milch filtriren), dann getrocknet und an der Luft oder in Wasserstoff wie angegeben getrocknet. Oft ist es zweckmässig, den voluminösen Niederschlag zuerst zu trockenen, dann ihn zu zerreiben und auswaschen.

Das Uranoxyd kann aus seinen Lösungen nach dem Neutralisiren mit Ammoniak auch durch Schwefelammonium gefällt werden; der Niederschlag ist im Ueberschuss von Schwefelammonium nicht löslich; er besteht wesentlich aus Uranoxydul und enthält Schwefelammonium wenn dieses im Ueberschuss angewandt wurde. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserstoffstrom geglüht. Soll das Uran in der angegebenen Weise durch Schwefelammonium gefällt werden, so darf die Lösung weder kohlensaures Kali noch kohlensaures Ammoniak enthalten (H. Rose[1]).

[1]) Pogg. Annal. Bd. CXVI, S. 352; Chem. Centralbl. 1862, S. 868.

Enthält die Lösung, aus welcher das Uranoxyd gefällt wird, reine oder erdige Alkalien, so fällt beim Niederschlagen mit Ammoniak neben Uranoxyd-Ammoniak auch Uranoxyd-Alkali; der ausgewaschene Niederschlag muss dann wieder in Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt werden. Oder man löst den mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag nach dem Glühen in Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne ab und glüht den Rückstand in Wasserstoffgas; es bildet sich Uranoxydul und Chloralkalimetall, welches letztere durch Wasser aufgelöst wird, während Uranoxydul zurückbleibt.

Von den Erdalkalien kann das Uranoxyd in ähnlicher Weise wie von den Alkalien getrennt werden; oder man fällt Baryt, Strontian und Kalk aus der Lösung zuerst durch Schwefelsäure, bei Strontian und Kalk mit Zusatz von Alkohol; das schwefelsaure Uranoxyd bleibt im Wasser oder Alkohol gelöst und wird dann durch Ammoniak gefällt.

Aus einem Gemenge von Magnesiasalz und Uranoxydsalz wird letzteres durch kohlensauren Baryt gefällt; der ausgewaschene Niederschlag enthält dann nur Baryt und Uranoxyd, welche durch Schwefelsäure getrennt werden.

Von Manganoxydul, Nickel- und Kobaltoxydul und Zinkoxyd kann das Uranoxyd in gleicher Weise durch kohlensauren Baryt geschieden werden. Von den Oxyden von Nickel, Kobalt und Zink lässt sich das Uran auch dadurch trennen, dass man die Lösung mit überschüssigem kohlensauren Kali versetzt und dann mit Wasser verdünnt; die Lösung enthält jetzt nur kohlensaures Uranoxyd-Kali, welches durch Erhitzen mit Kalilauge gefällt wird; oder man sättigt mit Salzsäure und fällt mit Ammoniak. Der Niederschlag enthält jedenfalls Kali und muss daher in Wasserstoff geglüht und ausgewaschen werden, wie oben angegeben ist.

Von Eisenoxyd lässt sich das Uranoxyd am schwierigsten vollständig trennen. Am besten gelingt die Trennung durch gelöstes kohlensaures Ammoniak; wenn die Lösung nicht zu concentrirt und in nicht zu grossem Ueberschuss vorhanden ist und nicht Bicarbonat enthält, so löst sie nur Uranoxyd und kein Eisenoxyd; bei Anwendung einer zu concentrirten Lösung, namentlich wenn diese Bicarbonat enthält, löst sich aber auch immer etwas Eisen. Die Lösung der genannten Metalloxyde wird mit etwas Ammoniak versetzt, bis ein geringer Niederschlag entsteht, man setzt dann eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak hinzu, die einmal aufgekocht und dadurch frei von Bicarbonat ist; man verdünnt dann noch mit hinreichend Wasser. Die Lösung enthält nun alles Uranoxyd, welches durch Abdampfen, Uebersättigen mit Salzsäure und Fällen mit Ammoniak erhalten wird (H. Rose).

Nach Knop und Arendt wird das Uranoxyd und Eisenoxyd mit Ammoniak gefällt; der Niederschlag nach dem Auswaschen in Essigsäure gelöst giebt mit kohlensaurem Ammoniak neutralisirt durch Aufkochen einen Niederschlag, der alles Eisenoxyd nebst wenig Uranoxyd enthält, welches letztere sich durch kohlensaures Ammoniak ausziehen lässt. Geringe Mengen von Eisenoxyd, die sich etwa gelöst haben, lassen sich durch einige Tropfen Schwefelammonium abscheiden (Pisani).

Ist das Eisen als Oxydul vorhanden, so wird es zuerst durch Behandeln mit Salpetersäure oxydirt und dann von Uranoxyd wie angegeben geschieden.

Nach H. Rose kann das Uranoxyd von den durch Schwefelammonium fällbaren Metallen auch so getrennt werden, dass man die Lösung zuerst mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt und dann etwas Schwefelammonium zufügt; der Niederschlag enthält dann die fremden Metalle, das Uran ist als Oxydul in Lösung. Durch Auswaschen bei sorgfältigem Abschluss der Luft mit Wasser, das etwas kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium enthält, wird der Niederschlag ausgewaschen, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und erhitzt; das Uran wird dann durch Salpetersäure oxydirt und mit Ammoniak gefällt.

Wenn das Uranoxyd nur Zink enthält, so muss der Niederschlag von Zink sich vor dem Filtriren vollständig absetzen, weil sonst das Filtriren Schwierigkeiten bietet (Rose[1]).

Von Thonerde wird das Uranoxyd durch kohlensaures Ammoniak wie von Eisenoxyd getrennt; da die Thonerde in kohlensaurem Ammoniak, auch wenn es doppelt-kohlensaures Salz enthält, nicht löslich ist, so hat diese Trennung keine Schwierigkeiten.

Von den Metallen, welche durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen gefällt werden, wie Kupfer, Wismuth, Arsen u. a. m. lässt sich Uranoxyd leicht durch dieses Reagens trennen. Es wird dadurch zu Uranoxydul und muss daher nach dem Abfiltriren des gefällten Schwefelmetalls und Verjagen des überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Erhitzen mit Salpetersäure zuerst wieder in Uranoxydsalz verwandelt werden, ehe es mit Ammoniak gefällt wird.

Soll das Uran aus einer Uranoxydullösung bestimmt werden, so wird es durch Salpetersäure zuerst in Oxydsalz verwandelt und dann wie angegeben gefällt oder von anderen Basen getrennt. *Fe.*

Uranblüthe, Zippëit, *Uraconise*, *Uranochre*, nach Lindacker[2]) wasserhaltiges basisch-schwefelsaures Uranoxyd, für welches er die Formel $3\,U_2O_3 . 2\,SO_3 + 12\,HO$ aufstellte, mit oder ohne wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd; findet sich als Efflorescenzen auf Uranerzen von Joachimsthal in Böhmen und bildet zarte schwefel- bis orangegelbe Krystallnadeln, oder krystallinische warzige Krusten. *K.*

Uranbromide. Von den Bromverbindungen des Urans ist bis jetzt nur ein dem Uranoxydul entsprechendes Bromür UBr und ein dem Uranoxyd entsprechendes Oxybromid U_2O_2Br bekannt; ein Uranperbromid U_2Br_3 ist noch nicht dargestellt.

Uranbromür.

Einfach Bromuran. Formel: UBr. Von Hermann[3]) im wasserfreien Zustande dargestellt. Uranoxydul wird mit 6 Thln. Stärkemehl gemengt geglüht; das Gemenge wird noch warm in eine Porcellanröhre gefüllt und in einem gleichmässigen Strome Bromgas[4]) erhitzt. Man erhält so eine braune pulverige Masse, welche an den

[1]) Pogg. Annal. Bd. CXVI, S. 352; Chem. Centralbl. 1862, S. 868. — [2]) Vogl, Gangverhältnisse und Mineralreichthum Joachimsthals, Teplitz 1857, S. 119. — [3]) Ueber Uranverbindungen, Dissertation. Göttingen 1861; Jahresber. 1861, S. 260. — [4]) Um einen gleichmässigen Strom Bromgas zu erhalten, leitet man trockenes Kohlensäuregas in einen Kolben mit Brom und lässt das Gasgemenge nach dem Trocknen in die Porcellanröhre gehen.

am stärksten erhitzten Stellen krystallinisches Gefüge zeigt. Dieses Uranbromür raucht an der Luft und zerfliesst schnell.

Wässeriges Uranbromür erhält man durch Lösen von Uranoxydulhydrat in wässeriger Bromwasserstoffsäure; die dunkelgrüne Flüssigkeit giebt über Schwefelsäure eingedampft dunkelgrüne Krystalle von $UBr + 4HO$; diese Masse ist sehr zerfliesslich, die Lösung ist smaragdgrün, entwickelt beim Erhitzen Brom unter Abscheidung von Uranoxydul.

Uranoxybromid.

Uranbioxybromid, Uranylbromür nach Péligot; Uranbromid mit Uranoxyd. Formel: U_2O_2Br oder $U_2Br_3 + 2U_2O_3$ oder $(U_2O_2)Br$. Durch Auflösen von Uranoxydul mit Brom in Wasser, oder von Uranoxyd mit Bromwasserstoffsäure und Abdampfen der zuerst farblosen sich dann gelb färbenden Lösung wird das Uranoxybromid in gelben Nadeln erhalten. Die Krystalle schmecken styptisch; sie werden beim Erhitzen unter Wasserverlust pomeranzengelb; beim stärkeren Erhitzen an der Luft verlieren sie Bromwasserstoff und Brom unter Bildung von Uranoxyd. Die Krystalle zerfliessen an der Luft; die Lösung giebt auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von Uranoxydhydrat (Berthemot[1]). *Fe.*

Uranchalcit, syn. **Urangrün.**

Uranchloride. Es sind von Verbindungen des Urans mit Chlor das dem Oxydul entsprechende Uranchlorür $U\text{Cl}$, das dem Oxyd proportionale Uranbioxychlorid $U_2O_2\text{Cl}$ und ein dem Suboxyd entsprechendes Subchlorür bekannt.

Uransubchlorür.

Dreiviertel-Chloruran, $U_4\text{Cl}_3$, vielleicht $U_2\text{Cl} + 2U\text{Cl}$. Diese Verbindung wird durch heftiges Glühen des Uranchlorürs in Wasserstoffgas erhalten. Es bildet eine grobfaserige dunkelbraune wenig flüchtige Masse, die sich leicht in Wasser löst. Die purpurne Lösung verwandelt sich aber sehr rasch unter Entwickelung von Wasserstoff und Abscheidung eines rothen Pulvers in Uranchlorür. Ammoniak fällt aus der wässerigen Lösung des Subchlorürs ein Suboxyd (s. S. 44).

Nach Rammelsberg wird beim Erhitzen von Uranchlorür in Ammoniakgas ein braunes Subchlorür $U_3\text{Cl}_2$ erhalten.

Uranchlorür.

Einfach-Chloruran. Formel: $U\text{Cl}$. Es bildet sich unter lebhafter Lichtentwickelung beim Verbrennen von metallischem Uran in Chlorgas. Es bildet sich nicht beim Glühen von Uranoxydul in Chlorwasserstoffgas.

Zur Darstellung von Uranchlorür wird ein inniges Gemenge von Uranoxydul oder Uranoxydoxydul mit $^1/_8$ Kohle (durch Glühen eines Gemenges des Oxyds mit $^2/_3$ Thl. Zucker in einem Tiegel erhalten) in einer strengflüssigen mit Metallblech umwickelten Glasröhre in einem Strom von trockenem Chlorgas zuerst gelinde erhitzt, um alle Feuchtigkeit zu entfernen, dann heftig und anhaltend geglüht. Das so

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIV, p. 387.

gebildete Uranchlorür verflüchtigt sich zum Theil in rothen Dämpfen, die sich dicht hinter der erhitzten Stelle in Krystallen absetzen, theils findet es sich an der erhitzten Stelle selbst als eine feste krystallinische Masse.

Das Uranchlorür bildet dunkelgrüne metallglänzende regelmässige Octaëder, die sich bei Glühhitze in rothen Dämpfen verflüchtigen und sublimiren. Das Chlorür ist ausserordentlich zerfliesslich und muss daher in der Röhre, in welcher es dargestellt wird, eingeschmolzen werden. Es entwickelt an der Luft Dämpfe von Salzsäure, löst sich sehr leicht unter Zischen und starker Wärmeentwickelung in Wasser; die dunkelsmaragdgrüne Lösung giebt beim Abdampfen im Vacuum eine amorphe harzähnliche grüne zerfliessliche Masse von Uranchlorür. Beim Abdampfen in der Wärme verliert die Lösung Salzsäure und giebt einen in Wasser löslichen Rückstand (von Uranoxychlorür?). Beim Kochen der wässerigen Lösung des Chlorurans scheidet sich unter Entwickelung von Salzsäure ein braunes Pulver äusserst fein vertheilt ab, so dass es mit durch das Filter geht und die Flüssigkeit selbst nach längerem Stehen noch braun und undurchsichtig erscheint. Wird die Lösung des Uranchlorürs tropfenweise in siedendes Wasser gegossen, so fällt alles Uran als Oxydulhydrat nieder. Aus der Lösung des Uranchlorürs in Aether soll sich im Sonnenlicht unter Entfärbung eine grüne Masse abscheiden (Gehlen).

Alkalien fällen aus der Chlorürlösung Uranoxydulhydrat. Das trockene Chlorür verliert beim Glühen in Wasserstoffgas den vierten Theil des Chlors (s. Uransubchlorür).

Trockenes Ammoniakgas verwandelt das Chlorür bei gewöhnlicher Temperatur in Uranchlorür-Ammoniak $3\,U\text{Cl} \cdot NH_3$. Beim Glühen findet Reduction und Bildung von Subchlorür statt.

Die Lösung des Uranchlorürs wirkt sehr kräftig desoxydirend, sie reducirt die Gold- und Silbersalze vollständig, verwandelt Eisenchlorid in Eisenchlorür u. s. w. Eine unreine Lösung von Uranchlorür für solche Zwecke brauchbar wird aus kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak dargestellt; man löst diesen Körper in einem grossen Ueberschuss von Salzsäure, setzt einige Tropfen gelöstes Platinchlorid und dann Kupferdrehspähne im Ueberschuss hinzu; die Masse wird gekocht bis die Flüssigkeit satt grün geworden ist und beim Eingiessen in Wasser weisses Kupferchlorür abscheidet; die Flüssigkeit wird dann mit hinreichend Wasser verdünnt, die erkaltete Lösung von dem Kupferchlorür abgegossen und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Das Filtrat wird unter Zusatz von Salmiak durch Einkochen concentrirt. Diese Uranchlorürlösung hält sich an der Luft unverändert wenn sie frei von Eisen ist; enthält sie Eisenchlorür so geht dieses durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart von Salzsäure in Eisenchlorid über, welches durch das Uranchlorür reducirt wird, bei Einwirkung der Luft aber wieder Eisenchlorid bildet, so dass dadurch allmälig das Uranchlorür der Lösung in Uranchlorid sich verwandelt (Knop und Arendt[1]).

Uranoxychlorid.

Uranbioxychlorid, Basisches Uranchlorid, Uranbiacichlorid, Uranylchlorid von Péligot, Chlor-Uranoxydul. For-

[1]) Chem. Centralbl. 1857, S. 162; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 68.

mel: U_2O_2Cl oder $(U_2O_2)Cl$ oder $2U_2O_3 . U_2Cl_3$. Dieser Körper wird durch Glühen von reinem Uranoxydul in Chlorgas erhalten; er bildet einen pomeranzengelben Dampf, der sich beim Erkalten verdichtet. Er ist gelb krystallinisch, leicht schmelzbar, nicht sehr flüchtig; er ist sehr zerfliesslich, löst sich mit gelber Farbe in Wasser, Weingeist oder Aether. Mit Kalium erhitzt giebt er Chlorkalium und Uranoxydul.

Gelöstes Uranoxychlorid bildet sich aus einer Auflösung von Uranchlorür durch Oxydation mittelst Luft oder Salpetersäure. Die wässerige Lösung giebt beim Abdampfen nach Arfvedson einen nicht krystallisirenden Syrup, nach Klaproth an der Luft verwitternde Krystalle.

Das Uranoxychlorid giebt mit Alkalimetallchloriden Doppelsalze, welche durch Abdampfen der gemengten Lösungen erhalten werden.

Ammoniumchlorid - Uranoxychlorid, $NH_4Cl + U_2O_2Cl + 2HO$, krystallisirt aus der syrupsdicken Lösung nach längerem Stehen in sehr zerfliesslichen Rhomboëdern (Péligot).

Kaliumchlorid - Uranoxychlorid: $KCl . U_2O_2Cl + 2HO$. Dieses Doppelsalz wird durch Auflösen von Uranoxyd-Kali in Salzsäure, Zusatz von überschüssiger Salzsäure oder von Chlorkalium (diese Zusätze erleichtern die Bildung von Krystallen) und Abdampfen krystallisirt erhalten. Die Krystalle lösen sich leicht in Wasser, beim Verdampfen der Lösung krystallisirt Chlorkalium während Uranoxychlorid gelöst bleibt.

Die Krystalle verlieren über 100°C. das Krystallwasser; die trockene Verbindung schmilzt bei schwachem Glühen; stärker erhitzt färbt sie sich grün, und zersetzt sich in Chlorkalium und Uranoxydul. In Wasserstoffgas geglüht wird sie zersetzt und giebt unter Entwickelung von Chlorwasserstoff eine dunkle undurchsichtige Masse. Mit Kalium erhitzt zerfällt sie unter Lichtentwickelung in Uranoxydul und Chlorkalium.

Chlornatrium scheint eine ähnliche Doppelverbindung zu geben. Auch organische Basen bilden solche Doppelsalze (C. Gr. Williams).

Fe.

Urancyanide. Die Verbindungen von Uran mit Cyan sind noch nicht dargestellt. Uranoxydulhydrat löst sich nicht in Blausäure, Cyankalium fällt wohl die Uranoxydulsalze; es geht aber aller Cyanwasserstoff fort und der Niederschlag ist Uranoxydoxydulhydrat (Rammelsberg).

Der durch Cyankalium in Uranoxydsalzen entstehende gelbe Niederschlag ist nicht näher untersucht, vielleicht ist es Uranbioxycyanid; dieser Niederschlag löst sich beim Erwärmen in viel überschüssigem Cyankalium; Säuren fällen es aus dieser Lösung nicht, vielleicht weil sich eine dem Ferridcyankalium analoge Uranverbindung gebildet hat (Fresenius und Haidlen).

Fe.

Uranelaïn. Eine dem Bergtalg ähnliche Substanz die im März 1832 in der Nähe von Wolokalamsk im Moskauschen Gouvernement als eine schneeähnliche gelbe Masse von Ansehen wie Baumwolle fiel und die Erde 1 bis 2 Zoll hoch auf einer Fläche von 80 bis 100 Quadratruthen bedeckte; Hermann nennt diese Substanz dem Ursprunge und den Eigenschaften nach Uranelaïn (von οὐρανος Himmel, und

ἔλαιον Oel); sie ist durchsichtig rein gelb elastisch von schwach ranzigem Geruch und 1,10 specif. Gewicht, sie ist geschmacklos, schwach löslich in kochendem Wasser; sie ist nicht flüchtig und giebt bei der trockenen Destillation etwas thierisches Oel neben den gewöhnlichen Zersetzungsproducten; sie enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss der Formel $C_{10}H_7O_4$; sie ist in Wasser und kaltem Alkohol unlöslich; in siedendem Alkohol und in Terpentinöl ist sie löslich, durch Alkalien wird das Fett verseift, die Masse enthält ein Gemenge von fetten Säuren, von welchen eine krystallisirbar ist [1]. *Fe.*

Uranerz. Als solches wird besonders der Uranin $UO.U_2O_3$ betrachtet, welcher zur Darstellung der verschiedenen Uranverbindungen benutzt wird, doch kann man im weiteren Sinne des Wortes auch noch dazu den Uranocher rechnen, welcher für Uranoxydhydrat gehalten wird und das Gummierz (Gummit) mit dem Eliasit, welche auch Uranoxydhydrate sind. Der Uranglimmer, Uranophan, das basisch-schwefelsaure Uranoxyd, Urangrün, Uranblüthe, Uranvitriol, Urankalkcarbonat, Voglit und Liebigit sind Uran enthaltende Minerale, die jedoch wegen ihres seltenen Vorkommens bis jetzt nicht zur technischen Gewinnung von Uranverbindungen benutzt werden können. *K.*

Uranerz, grünes, syn. Uranglimmer.

Uranerz, untheilbares, syn. Uranin.

Uranfluorid. Es ist hier ein dem Oxyd entsprechendes Fluorid U_2F_3 und ein Oxyfluorid U_2O_2F dargestellt.

Uranfluorid.

Formel: U_2F_3. Beim Lösen von Uranoxydul oder Uranoxydoxydul in Fluorwasserstoff bildet sich eine grüne Lösung und es scheidet sich ein grünes Pulver ab, nach Hermann das Uranfluorid (?).

Uranoxyfluorid.

Uranbioxifluorid, Uranylfluorid. Formel: U_2O_2F oder $U_2F_3 + 2U_2O_3$; nach Péligot $(U_2O_2)F$. Die gelbe Flüssigkeit, durch Auflösen von Uranoxydhydrat in wässeriger Flusssäure erhalten, giebt beim Abdampfen das Oxyfluorid als ein weisses nicht krystallinisches in Wasser unverändert lösliches Pulver. Dieser Körper bildet mit den Alkalimetallfluoriden in Wasser lösliche krystallirbare Verbindungen (Berzelius). *Fe.*

Urangelb, syn. Uranoxyd-Natron, s. unter Uransaure Salze (S. 54) und Uranoxyd-Ammoniak (S. 53).

Uranglimmer, grüner Glimmer, grünes Uranerz, Uranit, Uranphyllit, Uranitspath, pyramidaler Euchlorglimmer, *Urane oxydé*, *Oxyde d'Urane*, *Uran-Mica*, *Phosphate of Uranium*, *micaceous Uranite*, *Urane phosphaté*, wurden früher die später als Kalk- und Kupferuranit oder als Uranit und Chalkolith unterschiedenen Mineralspecies genannt, deren bei denselben angegebene Ana-

[1] Pogg. Annal. Bd. XXVIII, S. 566; Berzelius' Jahresber. Bd. XIV, S. 205.

lysen ergeben hatten, dass beide in der Zusammensetzung insofern übereinstimmen, als sie die gleichen Aequivalente $2\,U_2O_3 . RO . PO_5 + 8\,HO$ ergaben, nur dass in dem einen RO Kalk, in dem anderen Kupferoxyd war. Beide wurden als quadratisch krystallisirend und isomorph erkannt, jedoch später fand A. Descloizeaux [1]), dass die Gestalten verschiedene sind, der Uranit oder Kalkuranit nämlich orthorhombisch, der Chalkolith oder Kupferuranit quadratisch krystallisirt, beider Krystalle aber ähnlich aussehen. Mit dieser verschiedenen Krystallisation soll nun auch, nach F. Pisani [2]), eine Verschiedenheit in der Zusammensetzung zusammengehen, indem er fand, dass der Kalkuranit 4 Aeq. Wasser mehr enthält (s. d. Art. Uranit S. 41). *K.*

Urangrün, Uranchalcit, Uranochalcit, Kieselkupferuranoxyd, basisch-schwefelsaures Uranoxyd-Kupferoxyd, *Urangreen*, soll, nach Lindacker's [3]) Analyse ein waserhaltiges Sulfat von Uranoxydoxydul, Kupferoxyd und Kalk sein, und bildet nach Vogl kleinkuglige Ueberzüge und sammtartige Drusen mit feinen nadelförmigen Kryställchen als Zersetzungsproduct von Uranerzen, daher die Zusammensetzung wegen der möglichen Beimengungen nicht ganz sicher festzustellen ist. *K.*

Uranin, Uranpecherz, Pechblende, Schwarzuranerz, Uranerz, Schweruranerz, Pittinerz, Pechuran, Nasturan, untheilbares Uranerz, Pittinerz, Pecherz, Uranopissit, Koracit, Coracit, *Urane oxydulé*, *Uranochre* zum Theil, *Protoxide of Uranium*, *Pitch-Ore*, *Pitch-Blende*, wesentlich Uranoxydoxydul $UO . U_2O_3$ nach den Analysen des von Joachimsthal in Böhmen nach Klaproth [4]), des von Johann-Georgenstadt in Sachsen nach Pfaff [5]), des von Joachimsthal, nach C. Rammelsberg [6]), Ebelmen [7]) und Theyer [8]), des von Przibram in Böhmen nach K. v. Hauer [9]), des von Strömsheien bei Valle in Sätersdalen in Norwegen nach Th. Scheerer [10]), des Koracit genannten, von der Nordseite des oberen Sees in Nordamerika, nach F. A. Genth [11]), mit verschiedenen beigemengten Mineralsubstanzen, die bei den Analysen ausser dem Uranoxydoxydul als der Hauptsache noch wechselnde Mengen von Blei, Eisen, Arsen, Schwefel, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Wasser u. a. m. finden liessen. Der Uranin findet sich meist derb und eingesprengt, dicht, in nierenförmigen Gestalten mit undeutlicher stengliger und mit krummschaliger Absonderung, selten krystallinisch-körnig, sehr selten krystallisirt Octaëder bildend; er hat flachmuschligen bis unebnen Bruch, ist bräunlich- grünlich- oder graulichschwarz, wachsartig glänzend, undurchsichtig, hat olivengrünen bis bräunlich-schwarzen Strich und ist spröde. Die Härte und das specifische Gewicht variiren so auffallend, indem entweder die Härte = 3,0 bis 4,0 oder = 5,0 bis 6,0 ist und entsprechend das specif. Gewicht = 4,8 bis 5,0 oder = 7,9 bis 8,0, dass die durch die Zusammensetzung nicht erklärbare Verschiedenheit

[1]) Annal. des mines T. XIV, p. 377. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 186. — [3]) Vogl, Gangverhältnisse und Mineralreichthum Joachimsthals. Teplitz 1857, S. 99. — [4]) Dessen Beiträge Bd. II, S 221. — [5]) Schweigg. Journ. Bd. XXXV, S. 326. — [6]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 35. — [7]) Annal. des mines [4.] T. IV, p. 400. — [8]) Rammelsberg's Handb. d. Mineralch. S. 175. — [9]) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt 1853, S. 105. — [10]) Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 570. — [11]) Americ. Journ. of Sc. [2.] T. XXIII, p. 421.

zu der Ansicht führte, zwei sehr ähnlich aussehende gleich zusammengesetzte Species zu unterscheiden, von denen die schwere Schweruranerz genannt wurde. A. Breithaupt[1]) unterschied sogar drei Species, den *Pittinus inferior*, *medius* und *ponderosus*, fand aber bei dem *medius*, dass das specifische Gewicht von 5,6 bis 6,9 variirte, was darauf hinweist, diese und selbst die grösseren Differenzen von ausserwesentlichen Umständen, namentlich den Beimengungen abhängig anzusehen. — Vor dem Löthrohre ist der Uranin unschmelzbar, giebt mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen in der Oxydationsflamme ein gelbes, in der Reductionsflamme ein grünes Glas, ist in erwärmter Salpeter- und Schwefelsäure auflöslich, nicht aber in Salzsäure. *K.*

Uranit, Kalkuranit, Uranglimmer, uransaurer Kalk, pyramidaler Euchlorglimmer, grüner Glimmer, grünes Uranerz, Uranphyllit, Uranitspath, *Urane oxydé*, *Oxyde d'Urane*, *Uran-Mica*, *micaceous Uranite*, *Phosphate of Uranium*, *Urane phosphaté*, früher in der Zusammensetzung mit dem Chalkolith übereinstimmend gehalten, bis auf den Gehalt an 1 Aeq. CuO anstatt 1 Aeq. CaO neben $2\,U_2O_3 . PO_5 . 8\,HO$, wie die Analysen des von St. Symphorien bei Autun in Frankreich, nach Laugier[2]), Berzelius[3]) und Werther[4]), zeigen, soll aber nach Pisani[5]) 4 Aeq. Wasser mehr enthalten, womit auch die von A. Descloizeaux[6]) gefundene Verschiedenheit der Gestalt zusammen zu hängen scheint. Die tafelförmigen Krystalle nämlich des Uranit wurden wie die des Chalkolith für quadratische gehalten, welche parallel der Basis vollkommen spaltbar sind, A. Descloizeaux fand aber, dass sie in das orthorhombische System gehören und bei der Kleinheit und minder guten Ausbildung leicht verkannt werden konnten. Die Krystalle sind einzeln aufgewachsen oder zu Gruppen verwachsen, mehr oder weniger deutlich ausgebildet, oder bilden auch unregelmässige blättrige seltener körnige Aggregate. Das Mineral ist zeisiggrün, schwefel- bis citronengelb, hat gelben Strich, ist perlmutterartig glänzend auf den Basisflächen und den ihnen parallelen Spaltungsflächen, sonst glasartig oder wachsartig glänzend, ist durchscheinend, hat die Härte = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 3,0 bis 3,2. Im Kolben erhitzt giebt es Wasser und wird strohgelb, auf Kohle schmilzt es vor dem Löthrohre zu einer schwarzen Masse, welche an der Oberfläche krystallinisch erstarrt, giebt mit Soda eine gelbe unschmelzbare Schlacke, mit Borax und Phosphorsalz die Reaction auf Uran, ist in Salpetersäure auflöslich, dabei die Lösung gelb, und wird von kohlensaurem Ammoniak zersetzt. *K.*

Uranitspath, syn. Uranglimmer.

Uranjodid. Von den Verbindungen des Uran mit Jod ist bis jetzt nur das Jodür UI in Verbindung mit Wasser dargestellt; es wird erhalten durch Auflösen von Uranoxydulhydrat in Jodwasserstoffsäure; die grüne Lösung färbt sich beim Verdunsten an der Luft durch Abscheidung von Jod braun und giebt eine schwarze in Wasser leicht lösliche Krystallmasse, die etwas Uranjodid enthält (Rammelsberg).

[1]) Dessen vollst. Handb. d. Min. S. 901. — [2]) Annal. de chim. et de phys. T. XXIV, p. 239. — [3]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 374. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 332. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 186. — [6]) Annal. des mines T. XIV, p. 377.

Beim Erhitzen von Uranoxydul mit Kohle in Joddampf findet keine Einwirkung statt (Hermann). *Fe.*

Urankalk erdiger, syn. **Uranocher**.

Urankalkcarbonat, enthält nach J. Lindacker's[1]) Analyse 37,03 Uranoxydul, 15,55 Kalk, 24,18 Kohlensäure, 23,24 Wasser, giebt im Kolben erhitzt Wasser und wird schwarz, ist vor dem Löthrohre auf Kohle unschmelzbar, zeigt mit Borax und Phosphorsalz Uranreaction, ist in Salz- und Salpetersäure mit starkem Brausen vollständig löslich, in Schwefelsäure theilweise, ein weisses Pulver zurücklassend. Die Lösung in Salpetersäure ist gelb, in den anderen Säuren grün gefärbt. Das Mineral findet sich nach J. F. Vogl eingesprengt, krystallinisch kleinkörnige Parthien bildend, als Anflug oder in plattenförmigen Ueberzügen, auf Uranin zu Joachimsthal in Böhmen, ist zeisiggrün, im Strich blässer, halbdurchsichtig bis durchscheinend, glasartig glänzend, auf den erkennbaren Spaltungsflächen perlmutterartig; die Härte ist = 2,5 bis 3,0. *K.*

Urankieselfluorür wird aus Uranchlorürlösung durch Kieselflusssäure als blaugrüner gelatinöser Niederschlag abgeschieden; er löst sich nach dem Trocknen wenig in Wasser, wird durch Kochen mit Kalilauge wenig verändert, durch Glühen für sich aber zersetzt (Rammelsberg).

Uranochalcit, syn. **Urangrün** (s. d. Art.). Uranochalcit nannte R. Hermann[2]) auch noch ein anderes Mineral von demselben Fundorte, von Joachimsthal in Böhmen, welches unzweifelhaft ein Gemenge verschiedener Species ist, die selbst aus dem Resultate der Analyse nicht entziffert werden können. Das nierenförmig gestaltete und amorphe Mineral mit ebenem bis flachmuschligen Bruch wurde als metallisch glänzend, undurchsichtig, stahlgrau bis tombackbraun mit schwarzem Striche, mit der Härte = 4,0 und dem specif. Gewicht = 5,04 beschrieben, und die Analyse ergab: 5,79 Schwefel, 7,23 Arsen, 10,21 Kupfer, 0,97 Nickel, 2,31 Eisen, 4,40 Kieselsäure, 36,06 Wismuthoxyd, 14,41 Uranoxyd, 11,95 Eisenoxyd, 3,27 Eisenoxydul, 2,40 Wasser, Spur Silber. *K.*

Uranocher, Uranocker, zerreiblicher Uranocher, erdiger Urankalk, erdiger Hydruranit, *Uranite terreux*, *Urane oxydé terreux*, *Uranochre*, *Hydroxyde d'Urane*, *Uraconise*, scheint ein Name zu sein, den man für gewisse uranhaltige Minerale gebrauchte, welche mehr oder weniger erdig sind. Man begnügte sich bei dem sparsamen Vorkommen solcher Substanzen zu wissen, dass sie Uranoxyd enthalten und man nahm an, dass sie wie die braunen und gelben Eisenocher Hydrate sind, ohne eine Analyse davon zu haben. Daraus folgt aber nicht, dass nur ochrige Hydrate des Uranoxydes Uranocher genannt wurden, da z. B. Lindacker[3]) zwei sogenannte Uranocher analysirte, welche wasserhaltiges Sulfat des Uranoxyds mit oder ohne Kalk darstellen (s. Uranblüthe S. 35).

Uranocher werden gewöhnlich als unkrystallinisch und erdig be-

[1]) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanst. Bd. IV, S. 221. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 321. — [3]) Vogl, Gangverhältnisse und Mineralreichthum Joachimsthals. Teplitz 1857, S. 119.

schrieben, sind aber häufiger mikrokrystallisch, kommen als Anflug, eingesprengt und derb vor, sind stroh- schwefel- citronen- orangegelb bis bräunlich, matt oder schimmernd, undurchsichtig in derben Stücken, weich bis zerreiblich. Das Verhalten vor dem Löthrohre wird ausser der Uranreaction verschieden angegeben, so giebt ein hellgelber nach Berzelius [1]) beim Erhitzen Wasser, färbt sich roth, wird vor dem Löthrohre im Reductionsfeuer grün und ist in Säuren leicht auflöslich. *K.*

Uranocker, syn. Uranocher.

Uranoniobit nannte R. Hermann [2]) den in Octaëdern krystallisirten und krystallinisch-körnigen Uranin von dem Gebirgsrücken Strömesheien bei Vale in Norwegen, welcher, wie oben bei Uranin (s. S. 40) angeführt wurde, von Th. Scheerer analysirt worden ist. Obgleich dieser Uranin wie alle anderen analysirten der Hauptsache nach Uranoxydoxydul ist (er enthält 76,60 Uranoxydul, ausserdem 15,60 Bleioxyd, Niob- und Kieselsäure), so glaubte Hermann eine eigene Species daraus machen zu können, was jedoch sehr unwahrscheinlich ist. *K.*

Uranophan wurde ein von Grundmann [3]) analysirtes und von Websky [4]) beschriebenes Mineral genannt. Dasselbe enthält ausser Uranoxyd, Kieselsäure und Wasser viele andere Bestandtheile und lässt gegenwärtig keine sichere Formel aufstellen, weil es ein sehr complicirtes Gemenge darstellt. Es fand sich auf der Grube „Einigkeit," Schacht „schwarzer Adler" bei Kupferberg in Schlesien, ist im Ganzen anscheinend derb und amorph, unter dem Mikroskop betrachtet aus kleinen nadelförmigen Krystallen gebildet, deren zuweilen auch freie in Drusenhöhlen bemerkt werden können und garbenförmige Gruppen bilden. Sie sind wahrscheinlich orthorhombisch und wurden annähernd gemessen, die einzelnen glasartig glänzenden Krystalle sind blass honiggelb, die derben Massen zeisiggrün und stellenweise schwärzlichgrün durch Uranin. Die krystallinischen Partien haben ein lockeres Gefüge, die Härte der derben ist = 3,0 und das Strichpulver ist blassgelb, das specif. Gewicht = 2,6 bis 2,7. Im Glaskolben erhitzt giebt der Uranophan viel auf Lackmuspapier basisch reagirendes Wasser, das am Glase zu einem geringen Rückstande eintrocknet, was auf Ammoniak deutet; die Probe wird schwarz, beim Abkühlen rostbraun, beim Wiedererhitzen nicht wieder schwarz. Im Glasrohre giebt er auch das basisch reagirende Wasser und wird fast orangegelb; beim starken Erhitzen bilden sich schwache Nebel, welche das Glas beschlagen, der entstandene Beschlag ist Tellur, eine Folge der Beimengung. In der Platinzange schmilzt er für sich vor dem Löthrohre sehr schwer zu einem schwarzen Glase sich im Uebrigen schwärzend, die Löthrohrflamme wird schwach durch Kupfer gefärbt, eine Folge der Beimengung. Auf Kohle für sich wird er schwarz, entwickelt Rettiggeruch und giebt wegen der Beimengungen Beschläge von Antimon und Wismuth. Mit Flüssen zeigt er Reaction auf Kieselsäure und Uran. In verdünnter Schwefel- und Salzsäure ist er löslich, Thonerde, Uranoxyd und Kieselsäure werden dabei getrennt. Man ersieht aus diesem Ver-

[1]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 374. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 326. — [3]) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. Bd. XI, S. 384. — [4]) Ebendas. Bd. V, S. 427; Bd. IX, S. 378; Bd. XI, S, 384.

halten, dass Vieles von den Beimengungen abhängt, deren Zahl nicht gering ist. *K.*

Uranopissit, syn. **Uranin.**

Uranorange, Uranoxyd-Kali und Uranoxyd-Natron s. unter Uranoxyd-Verbindungen S. 54 und 56.

Uranotantal, syn. **Samarskit.**

Uranoxyd, basisch-schwefelsaures, von Joachimsthal in Böhmen, enthält, nach H. Dauber [1]), 79,9 Uranoxyd, 14,3 Wasser, 4,0 Schwefelsäure und bildet kleine orthorhombische prismatische citronengelbe mikroskopische Krystalle auf Uranin, die oft zu Kugeln zusammengehäuft sind.

Basisch-schwefelsaures Uranoxyd findet sich sonst noch auf verschiedene Weise und ist nach besonderen Untersuchungen zum Theil das Urangrün, die Uranblüthe und der sogenannte Uranocher, auch das basisch schwefelsaure Uranoxyd (s. d. Art.) genannt worden. *K.*

Uranoxyde. Das Uranmetall, welches nach Péligot mittelst Natrium dargestellt ist, verbrennt beim Erhitzen leicht und mit lebhaftem Glanz; auf Papier erhitzt verbrennt es vor Entzündung des Papiers. Es zerlegt nicht das Wasser für sich, oxydirt sich aber auf Kosten desselben bei Gegenwart von Säuren.

Die Oxyde des Urans sind: Uranoxydul UO, das Uranoxyd oder Uransäure U_2O_3, das olivengrüne Uranoxydul $UO.U_2O_3$ oder U_3O_4, und das schwarze Uranoxydoxydul $2UO.U_2O_3$ oder U_4O_5; vielleicht auch noch ein Uransuboxyd U_4O_3.

Uransuboxyd.

Formel: U_4O_3 (?). Beim Fällen des entsprechenden Uranchlorürs, U_4Gl_3 (s. S. 36), mit Ammoniak wird ein brauner Niederschlag vielleicht das Hydrat des Suboxyds U_4O_3 erhalten, das aber in wenigen Augenblicken das Wasser zersetzt und Sauerstoff daraus aufnimmt ein grüngelbes Hydrat bildend, welches sich an der Luft bald in Oxydulhydrat umwandelt.

Uranoxydul.

Formel: UO. Dieses Uranoxydul, früher für Uranmetall (s. S. 31) gehalten, wird durch Glühen von Uranoxydoxydul oder Kalium-Uranoxychlorid oder von oxalsaurem Uranoxyd in Wasserstoffgas erhalten, so wie durch Glühen von 1 Uranoxydoxydul mit $^1/_{20}$ Kohlenpulver in heftigem Essenfeuer.

Das Uranoxydoxydul wird, wenn es locker ist, durch Wasserstoffgas schon bei gelinder Glühhitze rasch und unter Erglimmen reducirt; das so erhaltene Oxydul ist dann ein bräunliches oder bräunlichschwarzes Pulver.

Das aus dem schmelzenden Uranoxychlorid-Kalium in Wasserstoff erhaltene Oxydul bildet nach dem Auswaschen ein metallglänzendes

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 251.

Pulver, welches aus mikroskopischen an den Kanten rothbraun durchscheinenden regelmässigen Octaëdern besteht (Arfvedson).

Beim Glühen von oxalsaurem Uranoxyd bei abgehaltener Luft oder im Wasserstoff ist das Oxydul zimmtbraun oder kupferroth metallglänzend, von 10,15 specif. Gewicht (Péligot, Ebelmen).

Das aus Uranoxydoxydul mit Kohle erhaltene Oxydul ist ein eisengraues aus mikroskopischen schwach glänzenden Nadeln bestehendes Pulver (Buchholz).

Wird die Lösung von Uranoxyd-Ammoniak in Salzsäure mit Salmiak und Kochsalz versetzt eingedampft und die Masse in einem bedeckten Tiegel bis zum Verdampfen des Salmiaks und zum Schmelzen des Kochsalzes erhitzt, so bleibt nach dem Auswaschen der erkalteten Masse das Oxydul zurück als schwarzes Krystallpulver (Wöhler).

Beim Kochen von Uranoxydulhydrat mit Wasser bildet sich auch schwarzes Oxydul.

Das Uranoxydul oxydirt sich leicht weiter, das krystallinische dichte Oxydul weniger leicht als das fein vertheilte; das aus dem oxalsauren Uranoxyd bei nicht zu starker Hitze dargestellte Oxydul ist sogar pyrophorisch. Beim Erhitzen verglimmt das Uranoxydul zu grünem Oxyduloxyd.

Durch Fällen von Uranchlorür oder Uranoxydulsalzen mit Kali, Natron oder Ammoniak in kalten Lösungen wird braunes Uranoxydulhydrat in voluminösen rothbraunen Flocken erhalten, die nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser noch Kali enthalten, beim Kochen aber schwarz werden.

Das Uranoxydul löst sich in Säuren grüne Uranoxydulsalze (s. d. S. 47) bildend.

Uranoxyd.

Formel: U_2O_3. Uranoxyd bildet sich beim Lösen von Uran oder Uranoxydul in Salzsäure, so wie beim Aussetzen der Hydrate von Oxydul oder Oxyd an die Luft bei Gegenwart von etwas Alkali.

Zur Darstellung von reinem Uranoxyd erhitzt man das Uranoxydnitrat in einer Schale bis zur anfangenden Zersetzung, und erhitzt diese Masse dann in einer Glasröhre in einem Oelbad auf 250° C. so lange noch saure Dämpfe entweichen; das so erhaltene Oxyd ist ein chamoisgelbes Pulver. Wird kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak oder Uranoxydhydrat längere Zeit auf 300° C. erhitzt, so bleibt nach Ebelmen ziegelrothes Oxyd zurück; nach Malaguti enthält das aus dem Hydrat dargestellte Oxyd immer noch etwas Wasser.

Das Uranoxyd giebt beim Glühen Sauerstoffgas und grünes Uranoxydoxydul.

Uranoxydhydrat, das natürlich zum Theil als Uranocker vorkommt, kann nicht durch Fällen eines Uranoxydsalzes mit Alkalien erhalten werden, weil hier das niederfallende Uranoxyd auch Basen enthält (s. S. 34 u. 51). Um reines Uranoxydhydrat zu erhalten, erhitzt man das salpetersaure Oxyd in einem bedeckten Glase im Sandbad, so lange noch Salpetersäure entweicht, und kocht dann das so erhaltene basische Salz mit Wasser aus (Berzelius[1]). Oder man dampft eine Lösung von salpetersaurem Uranoxyd in absolutem Alkohol bei mässiger Hitze ab,

[1]) Dessen Jahresber. Bd. XXIV, S. 118.

bis bei einer bestimmten Concentration sich unter heftiger Entwickelung von Salpeteräther Aldehyd und anderen Dämpfen eine schwammige pomeranzengelbe Masse bildet, welche mit kochendem Wasser ausgewaschen gelbes Uranoxydhydrat zurücklässt (Malaguti[1]).

Das Uranoxyd giebt mit Säuren die Uranoxydsalze (s. S. 48); es verbindet sich aber auch leicht mit Basen zu Verbindungen in welchen es als Säure auftritt (s. S. 53), welche Verbindungen wir zur Unterscheidung von den Uranoxydsalzen als Uransäure-Salze bezeichnen können.

Setzt man eine wässerige Lösung von oxalsaurem Uranoxyd dem Sonnenlicht aus, so scheidet sich zuerst braunes Uranoxydoxydulhydrat ab, welches allmälig zu Uranoxydhydrat und dann gelb wird (Ebelmen). Ebenso geht auch das auf andere Weise erhaltene gut ausgewaschene noch feuchte Uranoxyduloxydhydrat beim Stehen an der Luft in Oxydhydrat über.

Das Uranoxydhydrat ist citrongelb mit einem Stich ins Pomeranzengelbe, von 5,92 specif. Gewicht; es ist luftbeständig, zieht keine Kohlensäure aus der Luft an; es verliert bei 300° C. nach Ebelmen alles Wasser; nach Malaguti verliert es bei 400° C. erst $^1/_3$ des Wassers; beim stärkeren Erhitzen geht nach ihm neben dem Wasser dann auch schon Sauerstoff fort. Beim Glühen bleibt grünes Uranoxydoxydul.

Ein zweites Uranoxydhydrat, $U_2O_3 . 2HO$, bildet sich durch Kochen von kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak; das hierbei sich abscheidende Pulver enthält etwas (ungefähr 2 Proc.) Ammoniak; lässt man es unter einer den Luftwechsel nicht abschliessenden Glocke stehen, so bleibt das reine Hydrat $U_2O_3 . 2HO$ zurück. Dasselbe wird auch durch Schmelzen von Uranoxydoxydul mit chlorsaurem Kali und vollständigem Auskochen der Schmelze dargestellt. Dieses Hydrat verliert bei 160° C. 1 Aeq. Wasser (Drenkmann).

Das Uranoxydhydrat löst sich in Säuren Uranoxyd-Salze bildend.

Grünes Uranoxydoxydul.

Formel: U_3O_4 oder $UO . U_2O_3$. Diese früher für Uranoxydul gehaltene Verbindung findet sich unrein als Pechblende; sie ist analog dem Magneteisen zusammengesetzt. Sie bildet sich beim Glühen von Uranmetall, von Uranoxydul oder von Uranoxyd an der Luft, und ist bei höherer Temperatur das beständigste dieser Oxyde. Aus der Pechblende, welche wechselnd etwa 40 bis über 90 Proc. Uranoxydoxydul enthält, lässt sich dieses Oxyd nicht unmittelbar abscheiden; man erhält hierbei immer zuerst Uranoxydsalz (s. S. 49 u. folgd.).

Zur Darstellung von reinem grünen Oxydoxydul erhitzt man pulveriges Uran oder Uranoxydul an der Luft zum Verglimmen, oder man glüht salpetersaures oder oxalsaures Uranoxyd, Uranoxydhydrat oder Uranoxyd-Ammoniak bei Zutritt der Luft oder in einem Strom von Sauerstoffgas.

Das Uranoxydul ist fein gerieben ein dunkelgrünes sammtartiges Pulver von 7,1 bis 7,3 specif. Gewicht. Es wird beim Glühen für sich unter Verlust von Sauerstoff zu schwarzem Oxyduloxyd; beim Glühen in Wasserstoffgas, mit Natrium, Kohle oder Schwefel wird es zu Oxydul (früher für das Metall gehalten).

[1]) Compt. rend. T. XVI, p. 851; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 231.

Verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure wirken wenig auf das Oxydoxydul ein; im concentrirten Zustande lösen diese Säuren es unverändert; Salpetersäure löst es unter Bildung von Oxydsalz. Wird die Lösung von Uranoxydoxydul in Säuren mit Wasser verdünnt und mit Ammoniak gefällt, so entsteht ein Niederschlag von graugrünem Uranoxydoxydulhydrat; dieses löst sich wenn in der Kälte gefällt leicht in verdünnter Säure; kohlensaures Ammoniak entzieht ihm das Uranoxyd, braunes Uranoxydulhydrat zurücklassend. Wird die Lösung des Uranoxydoxyduls in Schwefelsäure mit Weingeist versetzt, so scheidet sich schwefelsaures Oxydulsalz ab, während Oxydsalz gelöst bleibt; ebenso verhält sich die Lösung des Uranoxydoxyduls in Salzsäure bei Zusatz von Schwefelsäure und Weingeist.

Das Uranoxydoxydul wird häufig bei Analysen direct erhalten, und dann aus seinem Gewicht die Menge anderer Uranverbindungen berechnet. Reines Uranoxydoxydul so wie auch gemahlene Pechblende dienen als sehr feuerbeständige schwarze Farbe zum Malen unter der Glasur auf Porcellan (s. unter Thonwaaren Bd. VIII, S. 783).

Schwarzes Uranoxydoxydul.

Formel: $2\,UO\,.\,U_2O_3$ oder U_4O_5. Dieses Oxyd ist nach Péligot und Drenkmann eine eigenthümliche Verbindung, nach Rammelsberg und Ebelmen nur ein Gemenge von grünem Oxydoxydul mit Uranoxyd. Das schwarze Oxydoxydul bildet sich beim starken Glühen des grünen Oxydoxyduls und raschem Abkühlen bei möglichstem Luftabschluss.

Es bildet sich auch beim heftigen Glühen von salpetersaurem Uranoxyd oder von Uranoxyd-Ammoniak, so wie beim starken Glühen des nach Wöhler's Methode dargestellten Uranoxyduls an der Luft.

Das schwarze Uranoxydul wird, wenn es nicht zu dicht ist, durch längeres Glühen an der Luft oxydirt; gegen Säuren verhält es sich ähnlich wie das grüne Oxyduloxyd.

Die schwarze sehr feuerbeständige Farbe, welche beim Bemalen von Porcellan unter der Glasur mit Uranoxydulhydrat oder Pechblende erhalten wird, scheint dieses schwarze Uranoxydoxydul zu sein. *Fe.*

Uranoxydhydrat natürliches, syn. Uranocher.

Uranoxydsalze. Von den Oxyden des Urans sind Uranoxydul und Uranoxyd bestimmte Basen; vielleicht bildet auch das grüne Uranoxydoxydul eigenthümliche Salze.

Uranoxydulsalze.

Das Uranoxydul UO ist eine einsäurige Base; 1 At. derselben verbindet sich daher mit 1 At. einer einbasischen Säure.

Die Uranoxydulsalze bilden sich beim Lösen von Uranoxydul in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure, so wie beim Auflösen des Oxydulhydrats in verdünnten wässerigen Säuren oder durch Reduction von Uranoxydsalzen (s. d. Art.). Die Salze sind grün oder grünweiss, und geben grüne wässerige Lösungen, aus welchen die reinen Alkalien rothbraunes gallertartiges Oxydulhydrat fällen; mit kohlensaurem Alkali geben sie unter Entwickelung von Kohlensäure grüne Niederschläge, welche in überschüssigem kohlensauren Alkali besonders

in kohlensaurem Ammoniak sich mit grüner Farbe lösen; der grüne Niederschlag ist nach dem Auswaschen und Trocknen reines Oxydulhydrat frei von Kohlensäure. Die Oxydulsalze werden weiter durch phosphorsaures Natron grün, durch Oxalsäure graugrün, durch Ferrocyankalium hellbraun gefällt. Schwefelwasserstoff fällt die sauren oder neutralen Uranoxydulsalze nicht; Schwefelammonium giebt einen schwarzen Niederschlag. Die Uranoxydulsalze nehmen leicht Sauerstoff auf in Oxydsalze übergehend, sie reduciren daher Gold- und Silbersalze, oxydiren sich an der Luft oder durch Salpetersäure. Mit Phosphorsalz giebt das Uranoxydulsalz vor dem Löthrohr im Reductionsfeuer eine grüne Perle, die beim Erkalten dunkler wird (die durch Eisenoxydul beim Erhitzen ähnlich gefärbte Perle wird beim Erkalten heller, Delffs).

Uranoxydsalze.

Das Uranoxyd U_2O_3 ist seiner Zusammensetzung nach, da es 3 At. Sauerstoff enthält, eine dreisäurige Base wie Thonerde, Eisenoxyd u. a.; als neutrale Salze sind demnach die Verbindungen $U_2O_3 . 3 ROx$ zu bezeichnen (wo ROx eine einbasische Säure ist); diese Salze sind nur schwierig darzustellen und wenig beständig. Die meisten Uranoxydsalze sind der gewöhnlichen Bezeichnung nach eindrittelsaure Salze $U_2O_3 . ROx$. Péligot betrachtet diese Salze als neutrale und nimmt an, es sei das Uranoxyd nicht das Oxyd des Metalls U_2O_3, sondern als ein Oxyd eines sauerstoffhaltenden Radicals des Uranyls (U_2O_2) zu betrachten, daher $(U_2O_2)O$; es enthalte daher dieses Oxyd nur 1 At. Sauerstoff ausserhalb des Radicals und sei daher eine einsäurige Base, und die Salze $(U_2O_2)O . ROx$ seien daher neutrale. Für diese Ansicht spricht der Umstand, dass viele Uranoxydsalze $U_2O_3 . ROx$, sich mehr wie neutrale als wie basische Salze verhalten. Auch das Uranoxychlorid $U_2O_2 Cl$ wäre seiner Zusammensetzung nach als Uranylchlorid $(U_2O_2) . Cl$ zu betrachten. Es ist unzweifelhaft, dass viele Verbindungen in dieser Weise angesehen einfacheren und gewöhnlicher auftretenden Verhältnissen entsprechen, während sie nach der alten Ansicht ausgedrückt sehr complicirte Formeln geben. Das zeigt sich namentlich bei manchen Doppelverbindungen. Gegen diese Ansicht spricht der Umstand, dass die nach dem gewöhnlichen Sinne als neutral bezeichneten Uranoxydsalze von Schwefelsäure $(UO_3 . 3 SO_3)$ und von Phosphorsäure $(3 U_2O_3 . PO_5)$ nach der Angabe von Berzelius existiren, während Péligot und Drenkmann die Existenz solcher Salze bestreiten. Doch liegt auch dann nicht die Nothwendigkeit der Annahme von der Existenz eines Radicals Uranyl U_2O_2 vor, denn dass die drittelsauren Uranoxydsalze in vielen Beziehungen den Charakter neutraler Salze besitzen, und dass die neutralen Salze mit 3 Atom einbasischer Säure schwierig darzustellen und kaum bekannt sind, lässt sich als eine Eigenthümlichkeit der Uranoxydsalze ansehen, besonders da auf der anderen Seite das Uranoxyd in manchen Beziehungen sich doch ähnlich dem Eisenoxyd, Chromoxyd u. a. verhält, so dass man in diesen Oxyden consequenterweise auch ein solches Radical ähnlich dem Uranyl annehmen könnte[1]).

[1]) Kühn hat sich namentlich gegen die Annahme von Uranyl ausgesprochen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 337). Vergl. auch Berzelius, Annal. d.

Die Uranoxydsalze bilden sich direct durch Auflösen des Oxyds oder des Oxydhydrats in Säuren, so wie durch Oxydation von Uranoxydul- und Uranoxydoxydulsalzen durch Erhitzen an der Luft für sich oder mit Salpetersäure. Die neutralen Oxydulsalze geben beim Erhitzen für sich die gewöhnlichen (eindrittelsauren) Uranoxydsalze. Die Uranoxydsalze dienen gewöhnlich zur Darstellung von den verschiedenen Uranoxyden und anderen Uranverbindungen; man stellt sie daher häufig direct aus den Uranerzen besonders aus der Uranpechblende dar; es sollen daher die wichtigsten Methoden der Verarbeitung dieses Erzes hier besprochen werden.

Die Uranpechblende (s. d. Art.) enthält von 40 bis über 90 Proc. Uranoxydoxydul daneben oft Blei, Kupfer, Wismuth, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Kalk, Magnesia, Kieselsäure, Schwefel, Arsen und andere Körper. Man verwandelt das Uran nun hauptsächlich in essigsaures salpetersaures oder oxalsaures Uranoxyd oder in kohlensaures Uranoxyd-Ammoniak zuweilen auch in grünes Uranoxydoxydul, da diese Verbindungen sich am leichtesten rein darstellen lassen.

Nach Arfvedson und Wittstein[1]) wird das feingepulverte Mineral mit mässig verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure (oder mit Königswasser) erhitzt, die klare Lösung wird abgedampft, in Wasser gelöst und auf 60° C. erwärmt mit Schwefelwasserstoff behandelt, um Kupfer, Arsen und andere Metalle zu fällen; das Filtrat wird nach Verjagen des Schwefelwasserstoffs mit Chlor oder Salpetersäure oxydirt, worauf durch Ammoniak Uranoxyd und Eisenoxyd gefällt werden mit etwas Kalk, Magnesia, Kobaltoxydul, Zinkoxyd u. a., die mit Uranoxyd verbunden sind. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen mit einer heissen mässig concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, die mit Ammoniak versetzt ist, übergossen und erwärmt; man filtrirt rasch ab und lässt erkalten, wobei sich häufig Krystalle von kohlensaurem Uranoxyd-Ammoniak absetzen; die Mutterlauge wird abgegossen und eingedampft, wo sich dann gelbes pulveriges Uranoxyd-Ammoniak abscheidet, während wenn das Kochen nicht zu lange fortgesetzt wird die meisten fremden Metalle Kobalt, Zink u. a., in Lösung bleiben. Das gefällte Uranoxyd-Ammoniak wird geglüht, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure digerirt, wobei reines Uranoxydoxydul zurückbleibt.

Statt zuerst mit reinem Ammoniak kann die mit Schwefelwasserstoffgas behandelte Uranlösung auch sogleich mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt werden; es fällt dadurch sogleich Eisenoxyd nebst Kalk etwas Kobaltoxydul und Zinkoxyd nieder, während Uranoxyd mit etwas Kobaltoxydul und Zinkoxyd gelöst werden; beim Kochen so lange kohlensaures Ammoniak entweicht scheidet sich dann zuerst hauptsächlich Uran später aber auch Zink und etwas Kobalt ab, welche sich dann schwierig trennen lassen (Arfvedson).

Nach Wöhler[2]) soll man die Lösung der Metalle in kohlensaurem Ammoniak oder die Mutterlauge von dem krystallisirten reinen Uranoxyd-Ammoniaksalz mit etwas Schwefelammonium vorsichtig versetzen,

Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 232 und Berzelius', Jahresber. Bd. XXV, S. 163. — Ordway, Sillim. Amer. Journ. [2.] T. XXVI, p. 197; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 23; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 115. — [1]) Buchner's Repert. Bd. LXIII, S. 231. — [2]) Poggend. Annal. Bd. LXIV, S. 95; Mineralanalyse in Beispielen, Göttingen 1861, S. 158.

so lange noch ein schwarzer Niederschlag entsteht, indem Kobalt, Nickel, Zink gefällt werden ehe Schwefeluran entsteht; aus dem Filtrat scheidet sich beim Kochen das Uranoxyd-Ammoniak ab.

Nach Péligot wird die geschlämmte und geröstete Pechblende mit Salzsäure behandelt, die Lösung wird abgedampft, mit Wasser behandelt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft; die Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd werden abgewaschen, nochmals aus Wasser und nach dem Abwaschen damit aus Aether umkrystallisirt; die ätherische Lösung giebt beim freiwilligen Verdampfen Krystalle von reinem Uranoxydnitrat. Die Mutterlaugen geben mit Wasser verdünnt und mit Schwefelwasserstoff behandelt durch Verdampfen des Filtrats noch mehr Uransalz, welches durch Umstrystalliren aus Aether gereinigt wird.

Um ein ganz reines Uranpräparat zu erhalten, wird das krystallisirte salpetersaure Salz in Wasser gelöst, mit Oxalsäure gefällt, der Niederschlag von oxalsaurem Uranoxyd wird ausgewaschen getrocknet und geglüht und dann mit Salzsäure digerirt, worauf das rein zurückbleibende Uranoxydoxydul in Salpetersäure gelöst wird.

Ebelmen digerirt die gepulverte Pechblende mit Salzsäure, um Kalk, Magnesia, Mangan und andere Metalle zu lösen; der Rückstand wird nach dem Abwaschen und Trocknen mit Kohle geröstet, man zieht die erkaltete Masse mit concentrirter Salzsäure aus, um Eisen, Kupfer und Blei möglichst zu entfernen; der Rückstand wird nach dem Auswaschen nochmals geröstet und darauf in Salzsäure gelöst. Die Lösung wird zur Trockne abgedampft und dann nochmals mit Wasser behandelt, wo arsensaures Eisen zurückbleibt; das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff behandelt und dann zum Krystallisiren verdampft. Die Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd werden durch Umkrystallisiren gereinigt.

Um auch aus der Mutterlauge das Uran zu gewinnen, wird zuerst mit wenig Ammoniak Eisenoxyd und Thonerde gefällt, und das Filtrat dann mit hinreichend Ammoniak versetzt um alles Uran abzuscheiden; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht, mit Salzsäure digerirt und der Rückstand dann wieder in Salpetersäure gelöst, um durch Abdampfen Krystalle von salpetersaurem Uranoxyd zu erhalten.

Wertheim erhitzt das gepulverte Uranerz mit verdünnter Salpetersäure, behandelt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff um Blei, Kupfer u. s. w. zu entfernen, dampft die filtrirte Lösung zur Trockene ab und löst dann in Wasser, wobei Kobalt, Eisen und Mangan zurückbleiben, während die Lösung beim Abdampfen krystallisirtes salpetersaures Uranoxyd giebt, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Ist das salpetersaure Salz nicht ganz rein, so wird es erhitzt bis sich etwas basisches Salz ausscheidet; der gelbrothe Rückstand wird dann mit Essigsäure erhitzt, worauf beim Erkalten des Filtrats essigsaures Salz krystallisirt.

Nach Lecanu und Serrat und Laugier wird 1 Thl. Pechblende mit 1 bis 1½ Thl. Salpeter geglüht, die Masse wird mit Wasser ausgewaschen und der Rückstand in Salpetersäure gelöst; das Filtrat wird zur Trockene abgedampft in Wasser gelöst, wobei Eisenoxyd zurückbleibt; man dampft das Filtrat nochmals ab, löst wieder in Wasser und versetzt das Filtrat dann mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak; es bleibt Blei und Kalk ungelöst, das Filtrat wird zur Trockene abgedampft und mit Wasser abgewaschen, der Rückstand wird geglüht und

wie oben angegeben behandelt, um reines salpetersaures Uranoxyd zu erhalten.

Kessler[1]) löst die gepulverte Pechblende in Salpetersäure, behandelt die verdünnte auf 30° C. erwärmte Lösung mit Schwefelwasserstoff, versetzt das Filtrat nach der Oxydation von Eisen und Uran durch Chlor oder Salpetersäure mit Weinsäure, neutralisirt mit Ammoniak, versetzt mit zweifach-kohlensaurem Natron und leitet dann rasch Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure ein; der Niederschlag die Sulfide von Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan u. s. w. enthaltend wird mit einer verdünnten mit Kohlensäure gesättigten Lösung von Natronbicarbonat ausgewaschen, das Filtrat wird abgedampft und geröstet, um aus dem Rückstand reines Uranoxyd zu erhalten.

Um aus dem Urangelb des Handels (Uranoxyd-Natron, s. S. 54) Uransalze darzustellen, wird es geglüht mit verdünnter Säure ausgewaschen, dann in Säure gelöst, und wenn es nicht zu unrein ist mit Ammoniak gefällt; nöthigenfalls werden diese Operationen wiederholt. Das reine Uranoxyd-Ammoniak giebt beim Glühen Uranoxydoxydul, aus welchem sich leicht Uranoxydsalze darstellen lassen.

Die Uranoxydsalze sind zum Theil leicht krystallisirbar, wie das salpetersaure und essigsaure Salz, andere sind unlöslich wie das oxalsaure und phosphorsaure Salz. Die Salze sind gelb, zeigen zum Theil besonders aber die krystallisirten, einen eigenthümlichen grünlichen Schiller und eigenthümliche Fluorescenz; nach Werther[2]) verwandeln sie das Violett des Sonnenspectrums in gelblich grünes oder bläulich grünes Licht. Die Salze sind meistens in Wasser löslich, schmecken herb ohne metallischen Beigeschmack, sie färben Lackmus weinroth und verlieren beim Erhitzen die Säure wenn diese flüchtig ist. Die Uranoxydsalze bilden mit den Salzen der Alkalien gelbe Doppelsalze, die sich beim Erhitzen weniger leicht zersetzen.

Die reinen fixen Alkalien und Ammoniak fällen die gelösten Uranoxydsalze; der gelbe Niederschlag von Uranoxyd-Alkali ist im überschüssigen Alkali nicht löslich. Die Gegenwart von nicht flüchtigen organischen Stoffen z. B. Weinsäure verhindert die Fällung von Uranoxydsalz durch Alkalien.

Kohlensaures Alkali giebt einen hellgelben Niederschlag von kohlensaurem Uranoxyd-Alkali, welcher sich im überschüssigen kohlensauren Alkali löst. Doppelt-kohlensaures Kali und kohlensaures Ammoniak löst den zuerst gebildeten Niederschlag leicht, kaustisches Alkali fällt aus dieser Lösung Uranoxyd-Alkali selbst wenn die Lösung sehr verdünnt ist.

Cyankalium giebt einen gelben im Ueberschuss nicht vollständig löslichen Niederschlag.

Rhodankalium verändert die reine Uransalzlösung nicht, wodurch Verunreinigung mit Eisenoxyd leicht zu entdecken ist, und phosphorsaures Natron fällt aus nicht zu sauren Lösungen gelblichweisses Uranoxydphosphat. Bei Gegenwart von Ammoniaksalz fällt phosphorsaures Uranoxyd-Ammoniak nieder, welches in Essigsäure ganz unlöslich ist, daher essigsaures Uranoxyd äusserst geringe Säuren von

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 530; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 199.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 349.

Phosphorsäure in einer essigsauren Lösung anzeigt (Knop[1]). Ferrocyankalium fällt braunes Ferrocyanuran, welches die Farbe von Ferrocyankupfer hat. Ferridcyankalium giebt keinen Niederschlag. Oxalsäure und oxalsaure Alkalien fällen aus nicht zu verdünnten Lösungen gelbes Uranoxalat. Bernsteinsaure Alkalien fällen sie gelb. Baryt- und Kalkwasser geben gelbe Niederschläge von Uranoxyd-Baryt u. s. w.; die kohlensauren Erdalkalien und kohlensaures Blei fällen gelbes Uranoxyd. Schwefligsaures Alkali fällt beim Kochen gelbes körniges schwefligsaures Uranoxyd. Schwefelwasserstoff fällt die Uranoxydlösung nicht; Schwefelammonium fällt aus nicht zu sauren Lösungen dunkelbraunes Schwefeluran, das sich sehr langsam absetzt, daher die Flüssigkeit lange Zeit schwarz gefärbt scheint. Die Gegenwart von Salmiak und von reinem Ammoniak beschleunigt die Fällung des Uranoxyds durch Schwefelammonium und macht die Fällung vollständiger (Fresenius). Der Schwefeluran löst sich nicht merkbar in Schwefelammonium. Galläpfeltinktur fällt die neutralen Uransalzlösungen dunkelbraun.

In hinreichend mit Salzsäure versetzten Lösungen von Uranoxydsalzen bewirkt Zink die Reduction zu Chlorür; nach längerer Zeit fällt ein grünes oder braunes schleimiges Hydrat Zinkoxyd und Uranoxydul enthaltend. Aus neutralen Lösungen von Uranoxydsalz scheidet Zink nur etwas Uranoxyd nach längerer Zeit ab.

Vor dem Löthrohr geben die Uranoxydsalze mit Phosphorsalz im Oxydationsfeuer eine klare gelbe nach dem Erkalten grünlich gelbe Perle; im Reductionsfeuer wird die Perle grün, und ist besonders erkaltet rein grün. Borax giebt ähnliche gelbe und grüne Perlen. Durch Soda wird das Uranoxyd nicht metallisch reducirt noch gelöst (Unterschied von Eisenoxyd).

Weingeist und Aether reducirt die gelösten Uranoxydsalze im Sonnenlicht, nicht im Dunkeln.

Uranoxydoxydulsalze.

Das grüne Uranoxydoxydul löst sich in concentrirter Säure, das Oxydoxydulhydrat auch in verdünnten Säuren. Aus diesen Lösungen fällt Ammoniak graugrünes Oxydoxydulhydrat, aus welchem kohlensaures Ammoniak das Oxydhydrat löst, braunes Oxydhydrat zurücklassend. Concentrirte Schwefelsäure fällt aus der Lösung des Oxydoxydulsalzes besonders nach Zusatz von Salzsäure Oxydulsalz, während das Oxydsalz gelöst bleibt. Wird die Lösung von Oxydoxydul und Schwefelsäure mit Weingeist versetzt, so scheidet sich Uranoxydulsalz ab, während das Oxydsalz gelöst bleibt. Demnach scheint es, dass die gewöhnlichen Lösungen von Oxydoxydul ein Gemenge von Oxydsalz und von Oxydulsalz sind; ihre übrigen Reactionen sind auch die der gemengten Uranoxyd- und Uranoxydulsalze. *Fe.*

Uranoxydverbindungen s. Uranoxydsalze S. 48 und Uransaure Salze S. 53.

Uranpecherz, syn. Uranin.

[1]) Chem. Centralbl. 1856, S. 738 u. 803; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 401; Bd. LXXI, S. 68. Vergl. Pincus, ebend. Bd. LXXI, S. 104.

Uranphyllit, syn. Uranglimmer, Chalkolith und Uranit.

Uransäure, syn. für Uranoxyd in den Verbindungen mit Basen (s. S. 46).

Uransaure Salze, Uranoxydverbindungen, das sind die Verbindungen von Uranoxyd mit Basen. Das Uranoxyd verbindet sich wie (S. 46) erwähnt auch mit Basen, denen gegenüber es die Rolle einer Säure hat, daher es hier als Uransäure bezeichnet werden kann, wonach dann die Verbindungen, welche in diesem Artikel besprochen werden sollen, uransaure Salze genannt werden können. Die Verbindungen haben meistens so weit sie untersucht sind die Zusammensetzung $RO . 2 U_2O_3$; die Uranoxyd-Alkalien bilden sich beim Fällen der Uranoxydsalze mit kaustischem Alkali; die Verbindungen mit Erdalkalien Erden oder Metalloxyden werden gewöhnlich erhalten beim Fällen eines Gemenges von Uranoxydsalz und einem Salz des Erdalkalis der Erde oder des Metalloxyds durch ein Alkali oder durch Glühen der kohlensauren oder essigsauren Doppelsalze an der Luft. Diese Verbindungen sind gelb, unlöslich in Wasser, löslich in Säuren; wenn die Base feuerbeständig ist werden sie bei Rothglühhitze nicht zersetzt, bei Weissglühhitze für sich wird das Uranoxyd zu Oxydoxydul, beim Glühen in Wasserstoffgas zu Oxydul; die auf letzterem Wege erhaltene Masse lässt sich in der Luft meist leicht entzünden.

Uranoxyd-Ammoniak fällt aus gelöstem Uranoxydsalz durch Ammoniak als ein gelbes Pulver nieder; es löst sich ein wenig in reinem, nicht in Salmiak haltendem Wasser; bei 100° C. zersetzt es sich nicht, stärker erhitzt giebt es Stickgas, Ammoniak und Wasser. Das Uranoxyd-Ammoniak kommt zuweilen von schöner dunkelgelber Farbe als „Urangelb" in den Handel; es lässt sich leicht so darstellen, dass man das Uranoxyd-Natron in Wasser löst; diese Lösung wird in gusseisernen Gefässen zum Sieden erhitzt und so lange mit Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak versetzt, als noch Ammoniak und kohlensaures Ammoniak entweichen; es scheidet sich sehr sattgelbes Uranoxyd-Ammoniak ab, welches gewaschen und bei gelinder Wärme getrocknet wird (Anthon[1]).

Uranoxyd-Baryt, $BaO . 2 U_2O_3$, bildet sich beim Fällen von salpetersaurem oder essigsaurem Uranoxyd mit Barytwasser und vollständigen Auswaschen des Niederschlags, so wie beim Glühen von essigsaurem Uranoxyd-Baryt an der Luft oder durch Fällen eines Gemenges von Uranoxydsalz und Barytsalz mit überschüssigem Ammoniak und Auswaschen des Niederschlags mit kochendem Wasser.

Die Verbindung ist gelbroth oder pomeranzengelb, beim Glühen im Wasserstoff giebt sie ein entzündliches Gemenge von Uranoxydoxydul und Baryt (Berzelius. Wertheim).

Nach Kühn[2]) soll sich beim Kochen von salpetersaurem Uranoxyd mit viel überschüssigem Barytwasser ein an Baryt reicherer Niederschlag bilden vielleicht $BaO . U_2O_3$.

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 211; da das Uranoxyd-Ammoniak beim Glühen reines Uranoxydoxydul giebt, so kann es leicht zur Darstellung anderer Uranverbindungen benutzt werden. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 337.

Uranoxyd-Bleioxyd: $PbO . 2U_2O_3$. Zu seiner Darstellung fällt man salpetersaures Uranoxyd mit Bleiessig, oder ein Gemenge von salpetersaurem Blei und Uranoxydsalz mit Ammoniak; oder man kocht frischgefälltes kohlensaures Blei wiederholt mit neuen Portionen essigsaurem Uranoxyd. Das Uranoxyd-Bleioxyd ist gelbroth, beim schwachen Glühen wird es vorübergehend braunroth; im Porcellanofen erhitzt wird es ohne Reduction zu erleiden strohgelb und löst sich jetzt schwer in Essigsäure. Wird das Uranoxyd-Bleioxyd in Wasserstoff geglüht, so bildet sich ein Gemenge von Uranoxydul und Blei, welches nach dem Erkalten an der Luft sich entzündet und wieder zu Uranoxyd-Bleioxyd verbrennt (Wertheim).

Uranoxyd-Eisenoxyd wird durch Fällen eines Salzgemisches mit Ammoniak erhalten. Der Niederschlag durch Wasserstoff in Glühhitze reducirt verbrennt sogleich an der Luft (Arfvedson).

Uranoxyd-Kali, $KO . 3U_2O_3 + 3HO$ (Patera), wird durch Fällen von Uranoxydsalz mit überschüssigem kaustischen Kali, oder durch Glühen von kohlensaurem oder essigsaurem Uranoxyd-Kali und Auswaschen mit Wasser erhalten, so wie beim Schmelzen von Uranoxyd mit überschüssigem kohlensauren Kali und Auswaschen mit Wasser. Es ist auf nassem Wege dargestellt ein hellorangengelbes, durch Glühen erhalten ein gelbrothes Pulver. Wasserstoff reducirt es theilweise und giebt ein Gemenge von Uranoxydoxydul und einem an Alkali reicheren Uranoxyd-Kali (Berzelius. Wertheim).

Der Uranoxyd-Kali lässt sich aus der Pechblende direct in ähnlicher Weise wie das Uranoxyd-Natron (s. unten) darstellen, indem man salpetersaures Kali und kohlensaures Kali statt der Natronsalze anwendet.

Um ein orangefarbiges Uranoxyd-Kali zu erhalten, wird die Lösung von kohlensaurem Uranoxyd-Kali in kohlensaurem Kali durch Aetzkali gefällt. Im Grossen wird diese Verbindung durch Rösten von Pechblende unter späterem Zusatz von Pottasche und Kalisalpeter dargestellt, in gleicher Weise wie die gleiche Natronverbindung (Wysocki).

Ein saures Uranoxyd-Kali, $KO . 6U_2O_3 + 6HO$, wird durch Zusammenschmelzen von saurem schwefelsauren Uranoxyd mit Chlorkalium und Auslaugen der Masse erhalten; es ist ein gelbes aus mikroskopischen rhombischen Prismen bestehendes Krystallpulver; beim längeren Erhitzen wird es ziegelroth; beim Weissglühen durch Umwandlung des Uranoxyduls in Oxydoxydul wird es silbergrau (Drenkmann).

Uranoxyd-Kalk wird durch Fällen wie die Barytverbindung erhalten. Manche natürliche Uranocher enthalten Uranoxyd-Kalk und verlieren dann beim Glühen an der Luft keinen Sauerstoff.

Uranoxyd-Magnesia, $MgO . 2U_2O_3$. Beim Glühen von essigsaurer Uranoxyd-Magnesia bleibt die Verbindung als gelbbraunes Pulver zurück (Wertheim).

Uranoxyd-Natron, $NaO . 2U_2O_3$. Diese Verbindung wird in ähnlicher Weise wie das Uranoxyd-Kali erhalten; sie ist gelb und zeigt das gleiche Verhalten wie die Kaliverbindung.

Beim Schmelzen des gewöhnlichen Uranoxyd-Natrons $NaO . 2U_2O_3$ mit Chlornatrium bleibt nach dem Auslaugen mit Wasser ein Salz viel-

leicht $NaO.U_2O_3$ in gelben sechsseitigen Tafeln gemengt mit etwas Uranoxydoxydul (Drenkmann).

Beim Schmelzen von saurem salpetersauren Uranoxyd mit Chlornatrium und Auslaugen der erkalteten Masse bleibt ein saures Uranoxyd-Natron $NaO.3U_2O_3$ in bronzefarbenen dem Musivgold ähnlichen glimmernden Blättchen mikroskopische rhombische Tafeln bildend, von 6,91 specif. Gewicht; sie sind unlöslich in Wasser, werden beim Erhitzen erst bei Weissglühhitze zersetzt, erscheinen danach bei auffallendem Lichte silbergrau, bei durchfallendem Lichte farblos, und enthalten Uranoxydoxydul (Drenkmann).

Das Uranoxyd-Natron wird als Urangelb vielfach um Glasflüsse gelblich oder grün zu färben angewendet, so wie als gelbe Farbe auf der Glasur in der Porcellanmalerei. Man stellt zu diesem Behufe das „Urangelb" jetzt in den Fabriken direct aus der Pechblende dar, wobei man natürlich zugleich bemüht ist, das Product hinreichend rein und möglichst wohlfeil zu erhalten. Von den verschiedenen hierzu angegebenen Vorschriften sind besonders die von Patera[1]) auf der Silberhütte in Joachimsthal im Grossen in Gebrauch gesetzten beachtenswerth.

100 Thle. feingepulvertes Erz (mit durchschnittlich 45 Proc. Uranoxydoxydul) werden mit 14 Thln. Kalk in einem Flammofen bei mässiger Rothglühhitze längere Zeit calcinirt, um das Arsen möglichst vollständig zu entfernen, was durch Zusatz von Kohle befördert wird. Die calcinirte Masse wird mit Wasser angerührt und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt unter Zusatz von etwas Salpetersäure, um etwas Uranoxydul zu oxydiren; nachdem das Uransalz sich gelöst hat, lässt man absetzen und fällt die klare Lösung mit überschüssiger Sodalösung, die Lösung enthält dann kohlensaures Uranoxyd-Natron; der Niederschlag enthält die fremden Metalle nebst wenig Uranoxyd, was sich durch Auskochen mit Sodalösung erhalten lässt, um es später wieder zu benutzen.

Die goldgelbe Lösung des kohlensauren Uranoxyd-Natrons wird mit Schwefelsäure neutralisirt und dann in kupfernen Kesseln unter vorsichtigem Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gekockt, wobei sich das Urangelb als schwerer gelber Niederschlag ausscheidet, der nach dem Abwaschen und Abgiessen getrocknet wird; ist das Product reines Uranoxyd-Natron, so wird es dann beim Trocknen krystallinisch und hat die Zusammensetzung $NaO.2U_2O_3 + 6HO$.

Zuweilen soll das so erhaltene Urangelb 5 bis 8 Proc. Arsensäure erhalten; um diese zu entfernen behandelt man die Masse mit einer unzureichenden Menge verdünnter Schwefelsäure, dabei bleibt das meiste Arsen als arsensaures Uranoxyd zurück, während nur wenig sich gelöst hat, und dieses fällt beim Sättigen mit Soda zuerst nieder, während später arsenfreies Uranoxyd-Natron gefällt wird. Wird das arsensaure Uranoxyd mit Kohlenstaub geröstet, später dabei Soda und etwas Salpeter zugesetzt, so geht beim Auslaugen alle Arsensäure (auch andere Metallsäuren z. B. Vanadsäure u. a.) in die Lösung; der Rückstand giebt beim Verarbeiten dann reines Uranoxyd-Natron.

Um sogleich reines Urangelb zu erhalten, wird das Uranerz mit Kohle versetzt zuerst todt geröstet, dann mit 15 Proc. Soda und 2 Proc.

[1]) Literatur s. S. 32 unter [4]).

Salpeter 1 Stunde lang geglüht; beim Auslaugen der Masse mit Wasser lösen sich die Salze von Arsensäure, Molybdänsäure, Vanadinsäure, Kieselsäure und überschüssige Soda und werden durch Auswaschen vollständig entfernt; der Rückstand, welcher alles Uran (nebst Eisen, Nickel, Kobalt, Silber, Kupfer, Wismuth, Kalk u. s. w.) enthält, wird mit Schwefelsäure und etwas Salpetersäure gelöst; die klare Flüssigkeit wird dann von dem Bodensatz abgegossen und wie angegeben mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss versetzt, worauf die Lösung wie oben beschrieben mit Säure gesättigt und in einem kupfernen Kessel erhitzt wird; der Niederschlag wird dann ausgewaschen und getrocknet (s. oben).

Um ein orangefarbiges Uranoxyd-Natron zu erhalten, soll die reine Lösung von kohlensaurem Uranoxyd-Natron mit kaustischem Natron gefällt werden; der Niederschlag wird gesammelt, abgepresst, getrocknet zerrieben, um es dann auszuwaschen und wieder zu trocknen (Wysocki[1]).

Nach einem anderen Verfahren werden 100 Thle. Pechblende mit 50 Thln. Schwefelsäure und etwas Wasser in einem Bleikessel unter Zusatz von etwa 12 bis 14 Thln. Salpetersäure (von 1,4 specif. Gewicht) angerührt; die Masse erhitzt sich und wird beim Erkalten fest. Sie wird in eisernen Schalen erhitzt bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen und dann heiss mit Wasser ausgelaugt; die so erhaltene Lauge lässt man in dünnem Strahl in eine 60° C. warme Lösung von 1 Thl. Soda in 10 Thln. Wasser fliessen, bis die Flüssigkeit nicht mehr stark alkalisch reagirt; man erhitzt dann die Lösung, wo kohlensaurer Kalk, Magnesia, Kupferoxyd, Eisenoxyd u. a. m. sich abscheiden, worauf aus dem Filtrat durch Schwefelsäure oder Salzsäure das Uranoxyd-Natron gefällt wird (Giesecke[2]).

Nach Anthon[3]) verfährt man am besten so, dass man die Pechblende abröstet, dann in Thongefässen oder eisernen Kesseln mit Königswasser (3 Thle. Salzsäure, 1 Thl. Salpetersäure) anrührt, die breiartige Masse in Kesseln eintrocknet und dann mit Wasser auslaugt; die geklärte Flüssigkeit wird mit überschüssiger Sodalauge vermischt, man lässt absetzen und kocht die klare gelbe Lösung längere Zeit, wobei sich das Uranoxyd-Natron abscheidet, wenn es rein ist als ein sattcitrongelbes krystallinisches Pulver, welches nach dem Abwaschen getrocknet wird.

Uranoxyd-Silberoxyd bildet sich beim Fällen eines Gemenges von salpetersaurem Uranoxyd und Silbersalz mit nicht überschüssigem Ammoniak, so wie beim Kochen von essigsaurem Uranoxyd-Silberoxyd mit Wasser. Es ist ein rothes Pulver, welches beim Glühen erst über 180° C. zersetzt wird.

Uranoxyd-Zinkoxyd wird durch Fällen eines Gemenges von essigsaurem Uranoxyd und essigsaurem Zinkoxyd mit Barytwasser erhalten; so wie durch Fällen von salpetersaurem Uranoxyd mit metallischem Zink, wo es sich als fester gelber Ueberzug absetzt (Wertheim).

Fe.

Uranschwefelcyanür, Uransulfocyanür, Uranrho-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLV, S. 305; Chem. Centralbl. 1860, S. 327.
[2]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXIX, S. 150; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 445; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 355.
[3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 207; Chem. Centralbl. 1860, S. 549.

danür. Formel: $U\mathrm{Cy}S_2$. Die durch Auflösen von Uranoxydulhydrat in Rhodanwasserstoffsäure erhaltene grüne Flüssigkeit giebt beim Abdampfen eine krystallinische Salzmasse, welche nicht reines Uranrhodanür, sondern auch Uranrhodanid und Uranoxydoxydul enthält.

Uranoxydhydrat löst sich in Rhodanwasserstoffsäure mit gelber Farbe; diese Lösung enthält wahrscheinlich Uranbioxyrhodanid (Rammelsberg). *Fe.*

Uransinter, syn. **Gummierz** (s. Bd. III, S. 737).

Uransulfide. Bis jetzt ist nur das Uransulfür US dargestellt; ausserdem ein Oxysulfür U_3S_2O. Das Uransulfid U_2S_3 ist für sich nicht mit Sicherheit bekannt, auch nicht ein Uranoxysulfid.

Uransulfür.

Einfach-Schwefeluran, US. Diese Verbindung entsteht beim Erhitzen von metallischem Uran in Schwefelgas unter Feuererscheinung (Péligot); nach Rose wird es durch Glühen von Uranoxydoxydul in Schwefelkohlenstoffdampf erhalten (s. unten H. Hermann's entgegenstehende Resultate). Hermann erhielt es, wenn reines Uranchlorür in mässiger Rothglühhitze mit Schwefelwasserstoffgas behandelt ward, so lange sich Chlorwasserstoffgas entwickelt; die Zersetzung geht hier rasch und ohne Feuerentwickelung vor sich. Das so erhaltene Schwefeluran ist ein dunkelblaugraues fast schwarzes amorphes Pulver mit grauem metallischen Strich; wird das Schwefeluran bei Abschluss der Luft einer Weissglühhitze ausgesetzt, so bildet es deutliche Krystallflitterchen wie es scheint vierseitige Säulen. Dieses Schwefeluran zeigt schon beim Zerreiben an der Luft den Geruch nach Schwefelwasserstoff; an feuchter Luft verwandelt es sich allmälig unter Schwefelwasserstoffentwickelung in basisch-schwefelsaures Salz; an der Luft erhitzt giebt es schweflige Säure und Uranoxydoxydul. Das Schwefeluran wird selbst von heisser verdünnter Salzsäure nicht zersetzt; in concentrirter Salzsäure löst es sich aber leicht auf. Chlor zersetzt es rasch; Salpetersäure oxydirt es zu schwefelsaurem Uranoxyd.

Beim Glühen von Uranoxyd, Uranoxydul oder Oxydoxydul, in einem Gemenge von Kohlensäure und Schwefelkohlenstoffdampf gehen die höheren Oxyde in Oxydul über, dieses leidet aber auch bei weiterer Einwirkung keine Veränderung. Ebenso wird immer nur Uranoxydul nie Schwefeluran erhalten, wenn schwefelsaures Uranoxydul in Wasserstoffgas erhitzt wird, oder beim Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Uranoxyd-Natron mit Schwefelblumen und Salmiak, oder beim Erhitzen von schwefelsaurem Uranoxydul mit Kaliumpolysulfuret (Hermann).

Ein Uranoxysulfür, $2US + UO$ oder U_3S_2O wird nach Hermann erhalten, wenn Uranoxydul oder Uranoxydoxydul im Schwefelkohlenstoffdampf bei heller Glühhitze erhitzt wird.

Die Resultate der Einwirkung von Schwefelammonium auf Uranoxydul- und Uranoxydsalze werden verschieden angegeben.

Eine Lösung von Uranchlorür in überschüssiges gelbes Schwefelammonium getröpfelt giebt einen schwärzlichen Niederschlag, der nach dem Trocknen (an der Luft?) ein Gemenge von Uranoxydulhydrat und Schwefel ist (Rammelsberg).

Nach Berzelius ist der schwarze Niederschlag, welcher durch Fällen von Uransalzen mit Schwefelalkalimetallen erhalten wird, ein

dem angewandten Uranoxyd proportionales Sulfid. Wendet man hierbei zum Fällen Ammoniumsulfhydrat im Ueberschuss an, so setzt sich der Niederschlag nicht vollständig ab, die Flüssigkeit bleibt braun und beim Abfiltriren ist auch das Filtrat braun. Der feuchte Niederschlag von Schwefeluran oxydirt sich rasch an der Luft, und ist dann ein Gemenge von Uranoxydoxydulhydrat und Schwefel, aus welchem das erstere durch Salzsäure ausgezogen wird.

Wird eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Uranoxyd mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt, so entsteht ein braunschwarzer Niederschlag von Uranoxydoxydul. Wird eine neutrale Lösung von Uranchlorür oder von salpetersaurem Uranoxydul mit Schwefelammonium vermischt, so ist der Niederschlag in einem wie in dem anderen Falle Uransulfür US (Hermann).

Wird das durch Schwefelammonium gefällte Schwefeluran in Berührung mit wenig Schwefelammonium der Luft ausgesetzt, oder wird Uranoxyd-Alkali in Wasser vertheilt mit wenig Schwefelwasserstoff behandelt, so bildet sich ein gelber Körper, nach Berzelius ein Uranoxysulfid, welcher sich in Salzsäure mit grüner Farbe löst unter Entwickelung von Schwefelwasserstoffgas und Abscheidung von Schwefel.

Bleibt der in der Lösung von Uranoxydsalzen durch Schwefelammonium hervorgebrachte Niederschlag in der Flüssigkeit 24 bis 48 Stunden stehen, so nimmt derselbe (und zwar nicht von der Oberfläche aus) eine blutrothe Färbung an, worauf er sich ohne Zersetzung abfiltriren und auswaschen und bei 100° C. trocknen lässt. Dieser Körper enthält 71 Proc. Uran, er löst sich in Säure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von etwas (2,75 Proc.) Schwefel.

Durch Kochen des rothen Körpers mit Kalilauge wird ein pulveriger rother Körper erhalten, welcher der Zusammensetzung $KS \,.\, 2\,U_2S_3 + 21\,(KO \,.\, 2\,U_2O_3 \,.\, 3\,HO)$ entspricht. Wird die rothe Ammoniumverbindung mit Chlorbarium gekocht, so entsteht eine rothe Bariumverbindung (60,9 Uran, 1,3 Schwefel, 17,5 Barium und 6,6 Wasser enthaltend). Aehnliche rothe Körper bilden sich beim Kochen mit Chlornatrium oder Chlorstrontium. Beim Kochen der Ammoniumverbindung mit Kalk oder Magnesia wird das Salz schwarz (Patera[1]). *Fe.*

Uranthon vom Fastenberge bei Johann-Georgenstadt in Sachsen, ist nach Freiesleben[2]) eine vielleicht durch Uranocher imprägnirte Thonvarietät oder eines der verschiedenen Uranminerale, wie z. B. der Uranocher selbst, welches sich derb und trümerweise oder in Schnüren und dann theils innere Höhlungen, theils Querrisse in Uranin erfüllend findet; auch eingesprengt, soll blättrig sein, hat ebenen bis flachmuschligen Bruch, ist perlmutter- oder fettartig glänzend, was nicht auf Thon passt, auch nur matt, grau, grün oder gelb. *K.*

Uranthonerdesilicat, wasserhaltiges, wurde zuerst der Uranophan genannt. *K.*

Uranvitriol, schwefelsaures Uranoxydul, Johannit, hemiprismatisches Euchlorsalz, Uransulphat, *Viridium ura-*

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 121; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 254; Pharm. Centralbl. 1851, S. 202.

[2]) Dessen geogn. Arbeiten Bd. V, S. 174.

nicum, Urane sulfaté, Sulfate vert d'Urane, enthält nach Lindacker[1]) 20,02 Schwefelsäure, 67,72 Uranoxydoxydul, 5,99 Kupferoxyd, 0,20 Eisenoxydul, 5,59 Wasser; John[2]) hatte aus seinen Versuchen geschlossen, dass das Salz schwefelsaures Uranoxydul sei, und Berzelius[3]) fand darin Kupferoxyd. Der Uranvitriol krystallisirt klinorhombisch, die Krystalle aber sind sehr klein und bilden drusige nierenförmige Aggregate; er ist grasgrün, glasartig glänzend, halbdurchsichtig, hat blass zeisiggrünen Strich, Härte = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 3,191. Der Geschmack ist schwach, mehr bitter als zusammenziehend. Vor dem Löthrohre schmilzt der Uranvitriol zu schwarzer Schlacke, welche dunkelgrünen Strich hat; im Glaskolben giebt er Wasser und schweflige Säure, wird braun und zuletzt schwarz. Mit Borax und Phosphorsalz zeigt er Uranreaction, mit Soda in der Reductionsflamme Kupferreaction. In Wasser und in Salpetersäure ist er auflöslich. Er fand sich auf Uranin zu Joachimsthal in Böhmen und Johann-Georgenstadt in Sachsen. *K.*

Uranyl nennt Péligot den Körper U_2O_2, der nach ihm mit Sauerstoff das Uranoxyd, mit Chlor das Uranoxychlorid u. a. giebt (s. Uranoxydsalze S. 48).

Urao, syn. Trona und Thermonatrit.

Urari, syn. Curare (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 271), daher ist das Curarin (a. a. O. S. 273) auch Urarin genannt.

Urdit, nach N. v. Kokscharow[4]) und E. Zschau[5]) identisch mit Monazit, wurde von D. Forbes und T. Dahll[6]) als ein neues Mineral beschrieben, welches in Orthoklas in Granit von Nötteröe in Norwegen vorkommt. Die anorthischen oder klinorhombischen Krystalle waren nicht näher bestimmbar, sind gelblichbraun bis braun, wachsartig glänzend, an den Kanten durchscheinend, haben hellgraulich gelben Strich, und das specif. Gewicht = 5,19 bis 5,26. Im Kolben erhitzt giebt er kein Wasser, vor dem Löthrohre in der Zange erhitzt leuchtet er, ist aber unschmelzbar und wird dunkler. Mit Borax geschmolzen, giebt er in der Reductionsflamme ein warm gelbes, etwas grünliches Glas, das beim Erkalten farblos wird, desgleichen mit Phosphorsalz, dabei ein Kieselskelett bildend. Mit Zinn zeigt er keine Titan- auf Platinblech keine Manganreaction. Auf Kohle mit Soda reducirt sich ein weisses Metall. Das Pulver wird in kochender Salzsäure nicht zersetzt. *K.*

Ureïd nennen Laurent und Gerhardt[7]) Verbindungen, welche die Elemente einer salzartigen Harnstoffverbindung minus Wasser enthalten.

Uren. Berzelius bezeichnet so ein Radical C_2NH, welches also mit dem Cyanwasserstoff metamer aber nicht damit identisch ist und in einer Reihe Verbindungen angenommen werden kann, so im

1) Vogl, Gangverhältnisse und Mineralreichthum Joachimsthals. Teplitz 1857, S. 111; Sillim. Americ. Journ. T. XXV, S. 414. — 2) Dessen chem. Untersuchungen Bd. VI, S. 245. — 3) Pogg. Annal. Bd. I, S. 375. — 4) Acad. de St. Pétersbourg Vol. IV, Nr. 3. — 5) Sillim. Amer. Journ. T. XXII, p. 262. — 6) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 445. — 7) Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1850, p. 113.

Cyamelid oder Urenoxyd: $(C_2NH)O_2$ (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 303), in dem Flaveanwasserstoff, dem Schwefelwasserstoff — Biurensulfid oder Hydrosulfobiurensäure: $H.(C_2NH)_2S_3$ (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 283); in dem Rubeanwasserstoff, dem Schwefelwasserstoff-Schwefeluren oder Hydrosulfurensäure: $H.(C_2NH)S_2$ (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 283); im Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelwasserstoff oder Hydrobisulfurensäure: $(C_2NH)S_3H$; im Doppelt-Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelcyan oder Hydrotrisulfurensäure: $H.(C_2NH)S_4$ (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 749); das Ammoniumrhodanürsulfhydrat enthält nach Völkel Urensulfid oder Zweifach-Schwefeluren $(C_2NH)S_2$ verbunden mit Ammoniumsulfür NH_4S (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 750) u. a.

Das Uren wird jetzt nicht mehr als ein eigenthümliches Radical angenommen; die genannten Verbindungen werden als Cyan oder Rhodan enthaltend angesehen.

Urencarbaminsäure, syn. Allophansäure (2. Aufl. Bd. I, S. 535).

Urenoxydamidoxalsäure ist nach Löwig[1]) die Allophansäure.

Urensulfid. Ein Sulfid $C_2NH.S_2$, welches im Ammoniumsulfocyanhydrat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 749) u. a. Verbindungen mehr nach Berzelius und Völkel enthalten ist.

Uret hat man das Molekül $C_2H_2NO_2$ genannt, welches als Radical angenommen an die Stelle von 1 At. Wasserstoff in Ammoniak tretend $\left.\begin{matrix}C_2H_2NO_2\\H_2\end{matrix}\right\}N$ den Harnstoff bildend, zu 2 At. den Wasserstoff vertretend $\left.\begin{matrix}(C_2H_2NO_2)_2\\H\end{matrix}\right\}N$ das Biuret (s. Biuret 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1.) bildend angenommen werden kann.

Urethamylan, syn. carbaminsaures Amyloxyd (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 790).

Urethan ward zuerst das carbaminsaure Aethyloxyd von Dumas genannt, der Name ist später allen analogen carbaminsauren Verbindungen gegeben (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 788).

Urethylan, syn. carbaminsaures Methyloxyd (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 791).

Uridsäure sind nach Laurent und Gerhardt die den Amidsäuren entsprechenden von Harnstoff derivirenden Säuren.

Uril nannte Morin das Radical des Harnstoffs, nach ihm H_2N, der Harnstoff wäre dann $= 2$ Atom Uril $+ C_2O_2 = C_2O_2H_4N_2$.

Uril, Urilsäure. Liebig und Wöhler nahmen in der Harnsäure ein Radical Uril oder Urilsäure $C_8N_2O_4$ an (s. unter Harnsäure Bd. III, S. 793).

Urin s. Harn.

[1]) Grundriss d. org. Chem. Braunschweig 1852, S. 327.

Urinfarbstoffe[1]). Die im Harn unter normalen und anormalen Bedingungen auftretenden Farbstoffe sind eben so unvollständig gekannt, wie die übrigen thierischen Pigmente, namentlich fehlt jede Gewissheit darüber, ob die auf verschiedenen häufig sehr umständlichen Wegen aus dem Harn gewonnenen Farbstoffe auch wirklich in selbem als solche schon vorkommen. Die von verschiedenen Chemikern aus dem Harn dargestellten oder wohl nur aus gewissen Reactionen erschlossenen Pigmente haben so gut wie nichts mit einander gemein, sie können daher auch nur jedes einzeln für sich betrachtet werden.

Harnfarbstoff wurde von Scherer dargestellt, indem Harn mit salpetersaurem Baryt gefällt, das Filtrat mit Bleizucker versetzt, der Niederschlag ausgewaschen und hierauf mit Salzsäure und Alkohol in der Wärme zersetzt wurde. Die braune alkoholische Lösung filtrirt und im Wasserbade verdampft, hinterlässt einen Rückstand, der mit kaltem Wasser gewaschen, das Pigment darstellt: hell- bis schwarzbraune leicht pulverisirbare Substanz, die in kaltem Wasser kaum, in heissem leichter löslich ist und von kaustischen und kohlensauren Alkalien so wie auch von Alkohol namentlich bei Gegenwart freier Säure leicht aufgenommen wird. Die so dargestellte Substanz gab bei der Elementaranalyse keine übereinstimmenden Zahlen: 61,37 bis 65,76 Kohlenstoff, 6,01 bis 7,0 Wasserstoff und 6,79 bis 7,03 Stickstoff. — Aus der Flüssigkeit, welche von dem durch Bleizucker entstandenen Niederschlag abfiltrirt ist, fällt Bleiessig noch etwas Pigment, welches ähnlich wie oben isolirt auch ähnliche Eigenschaften besitzt. Seine Farbe ist jedoch heller und auch seine Zusammensetzung eine andere. Es enthielt durchschnittlich weniger Kohlenstoff und Wasserstoff: 56,6 bis 60,19 Kohlenstoff, 4,1 bis 5,9 Wasserstoff, 6,25 Stickstoff.

Von eigenthümlichen Harnpigmenten werden folgende angeführt.

1. Blauer Harnfarbstoff.

Uroglaucin. Dieses Pigment soll gemengt mit Urrhodin bisweilen in Harnsedimenten bei verschiedenen Krankheiten vorkommen, und die seit lange gekannte blaue Färbung derselben bewirken. Heller fand es auch in dem Harnstein eines Knaben. Künstlich erhält man es nach Heller mit Urrhodin gemengt aus dem Harn, wenn man Morgenharn mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt, bis eine stark rosenrothe Färbung eintritt. Man lässt das Gemisch einige Zeit stehen, bis es eine tiefer rothe Färbung angenommen hat, und neutralisirt hierauf mit kohlensaurem Ammoniak. Man verdampft zur Trockne,

[1]) Literatur: Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 180. — J. F. Heller, Archiv f. phys. Chem. 1845, S. 161, 169, 172; Ebendas. 1846, S. 19, 21, 536. — Al. Martin, Das Urokyanin, Inauguraldissert. München 1846; auch im Archiv f. phys. Chem. 1846, S. 191, 287. — Virchow, Archiv f. path. Anat. Bd. VI, S. 259. — Prout, Inquiry in the nature and treatment of diabetes and calculus II. Edit. p. 16; Med. chir. transact. Vol. XII, p. 37. — Landerer, Repert. f. d. Pharm. [2.] Bd. V, S. 234. — Braconnot, Annal. de chim. et de phys. T. XXIX, p. 258. — Dulk, Archiv d. Pharm. Bd. XVIII, S. 159. — Harley, Verhandl. d. med. phys. Gesellsch. zu Würzb. Bd. V; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 264. — Hill Hassal, Chem. Gaz. 1853, S. 355; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 382; Chem. Gaz. 1854, S. 320; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIII, S. 381. — v. Sicherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 120. — Schunck, Philos. Mag. [4.] Bd. XIV, S. 288; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1857, S. 564. — Carter, Edinb. med. Journ. 1859, Aug. p. 119. — E. Rottmann, Archiv d. Pharm. Bd. XCIX, S. 288. — Eade, Arch. of med. Vol. I, p. 311.

wäscht den Rückstand mit Wasser aus, hierauf mit Aether, der das Urrhodin aufnimmt, und kocht den Rückstand mit Alkohol aus. Die alkoholische Lösung wird verdunstet, der Rückstand nach einander mit kaltem Aether, Alkohol und kochendem Wasser ausgezogen, und hierauf noch einmal mit kochendem Alkohol behandelt. Aus dieser Lösung setzt sich beim freiwilligen Verdunsten das Uroglaucin als ein blaues unter dem Mikroskop krystallinisches Pulver ab. Dasselbe ist nach Heller luftbeständig, unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Aether; aus der kochenden alkoholischen Lösung fällt es beim Erkalten grösstentheils heraus.

Mit dem Uroglaucin Heller's scheinen im Wesentlichen identisch zu sein: das Urokyanin von A. Martin und das Harnblau Virchow's.

Das Urokyanin wurde dargestellt, indem der Harn mit Salzsäure versetzt und so lange sich selbst überlassen wurde, bis er sich schwarzblau gefärbt hatte (was natürlich aber keineswegs jeder Harn thut), wo dann mit der ausgeschiedenen Harnsäure sich auch der Farbstoff in Gestalt eines dunkelblauen Pulvers abgeschieden hatte. Hierauf wurde abfiltrirt, mit Alkohol ausgekocht, das alkoholische Filtrat eingedampft, der Rückstand mit kaltem Aether behandelt, das in Aether Lösliche entfernt, und der Rückstand mit kaltem Alkohol ausgezogen. Durch Kochen dieses Rückstandes erhielt A. Martin eine schön blaue Lösung, aus welcher sich nach längerer Zeit der Farbstoff als blaues Pulver niederschlug.

So dargestellt ist das Urokyanin ein blauschwarzes auf der Bruchfläche indigblaues feinkörniges Pulver, unter dem Mikroskop ohne krystallinisches Ansehen, von moschusartigem Geruch und stark blau abfärbend. Unlöslich in Wasser, theilweise löslich in kaltem Alkohol und Aether. Mit kaltem Alkohol und Aether erschöpft, löst sich der Farbstoff in kochendem Alkohol mit reinblauer Farbe ohne Stich ins Rothe. Unlöslich in Alkalien, löslich in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Die Lösung mit Wasser verdünnt und längere Zeit an der Luft stehen gelassen, wird allmälig wieder blau. Beim Erhitzen sublimirt es in dunkelrothen Dämpfen, stärker erhitzt wird es zersetzt.

Urinblau, Harnblau nach Virchow. Diese Substanz beobachtete Virchow in dem Harne kranker Individuen, der beim Stehen an der Luft kleine sich bläulich färbende Flöckchen ausschied, die endlich als feiner blauer Satz zu Boden fielen, oder die sich aus dem Harn bei Behandlung desselben mit Mineralsäuren ausschieden. Dieser Farbstoff stimmt im Allgemeinen mit dem Uroglaucin Heller's überein, und erschien unter dem Mikroskop in feinen strahligen meist sternförmig gruppirten Nadeln von schön indigblauer Farbe, die sich mikrochemisch gegen die stärksten chemischen Agentien indifferent verhielten, sich aber in Alkohol zu einer intensiv blauen Flüssigkeit lösten. Auch in Aether sind sie löslich und fallen aus diesen Lösungen als amorphe blaue Niederschläge heraus. Doch scheinen sie auch aus Lösungen wieder krystallisirt erhalten werden zu können.

Indigo. Von verschiedenen Seiten wurde das Auftreten von Indigo im Harn unter gewissen Umständen behauptet, so von Hill Hassal, v. Sicherer und neuerdings von Schunck, Carter, Rottmann und Eade. Aus den betreffenden Mittheilungen ergiebt sich, dass Hill Hassal, v. Sicherer und Rottmann sicherlich denselben Farb-

stoff unter den Händen hatten, der von Heller unter dem Namen Uroglaucin, von A. Martin aber unter dem Namen Urokyanin beschrieben wurde. In der That stimmt dieser Farbstoff in seinen Eigenschaften, namentlich in seinen Löslichkeitsverhältnissen und in seiner Sublimirbarkeit mit dem Indigo nahezu überein. Die letztgenannten Beobachter haben aber ihren Farbstoff unter ähnlichen Bedingungen zu reduciren vermocht wie den Indigo, namentlich durch Eisenoxydul, schweflige Säure, Schwefelammonium u. s. w. bei Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden, und konnten aus diesen Küpen den Indigo durch Berührung mit atmosphärischer Luft wieder regeneriren. Ja v. Sicherer will daraus sogar Isatin und Anilin dargestellt haben. Demnach erscheint es mindestens sehr wahrscheinlich, dass auch die unter dem Namen Uroglaucin, Urokyanin u. s. w. beschriebenen blauen Farbstoffe nichts weiter als Indigo sind. Nach den Beobachtungen von Schunck ist Indican, die den Indig erzeugende Substanz, nicht selten Bestandtheil des normalen menschlichen Harns. Zur Nachweisung derselben vermischt er den Harn mit Bleiessig, filtrirt den entstehenden Niederschlag ab, versetzt das Filtrat mit Ammoniak, zerlegt den die Indigverbindung enthaltenden ausgewaschenen Niederschlag ohne Anwendung von Wärme mit Schwefelsäure oder Salzsäure und filtrirt. Ist die den Indig erzeugende Substanz (Indican) vorhanden, so wird das Filter schön blau, und es bilden sich auf der Flüssigkeit die kupferglänzenden Indighäutchen, wie bei der Indigküpe. Nach einigen Tagen setzt sich der Indig als blauer Niederschlag ab, den man durch Auflösen in Kali unter Zusatz von Zinnchlorür rein erhält.

2. Gelber Harnfarbstoff.

Uroxanthin nach Heller. Mit dem Namen Uroxanthin bezeichnet Heller einen Farbstoff, der die intensiv weingelbe Farbe des Harns bedingen soll. Heller aber hat nicht einmal versucht ihn zu isoliren. Durch freiwillige oder künstliche Oxydation soll er sich in zwei Farbstoffe zerlegen, von welchen der eine schön rubinroth, der andere rein ultramarinblau ist (der erste Urrhodin, der zweite Uroglaucin). Die Gegenwart des Uroxanthins im Harn soll sich durch nachstehende Reactionen zu erkennen geben: Salpetersäure erzeugt in uroxanthinhaltigem Harn sogleich eine violette Färbung; schüttet man in ein Becherglas zuerst concentrirte Salzsäure, und tropft dann in selbe Harn und zwar unter beständigem Umrühren, so zeigt sich eine intensiv veilchenblaue Färbung, die bei grossem Uroxanthingehalt des Harns ins tief Indigblaue ja bis ins Dintenschwarze übergehen kann, und wobei sich Uroglaucin und Urrhodin abscheiden, während die darüberstehende Flüssigkeit sich allmälig entfärbt. Wenn man aus mit Salpetersäure angesäuertem Harn die Salzsäure durch salpetersaures Silber im Ueberschuss fällt, filtrirt, hierauf das Filtrat genau mit Ammoniak neutralisirt, so entsteht ausser dem hellgelben Niederschlag von phosphorsaurem Silber bei grösserer Menge von Uroxanthin eine intensiv braune Flüssigkeit und Fällung.

3. Rother Harnfarbstoff.

Urohämatin von Harley. Harn wird verdunstet, wobei die auskrystallisirenden Salze beständig entfernt werden, der syrupartige Rückstand mit Alkohol extrahirt, der alkoholische kochende Auszug

mit Kalkmilch versetzt, bis die Flüssigkeit entfärbt ist, dann filtrirt und der Rückstand mit Wasser und Aether gewaschen. Dieser, die Kalkverbindung des Farbstoffs, wird hierauf mit Salzsäure und Alkohol behandelt. Die alkoholische Lösung wird längere Zeit mit Aether geschüttelt und dann mit Wasser versetzt, wobei sich der mit Farbstoff beladene Aether als Oberschicht abscheidet. Man hebt dieselbe ab, wäscht sie mit Wasser und verdunstet. Auch aus dem Scherer'schen Harnfarbstoff hat Harley durch Behandlung mit Alkohol und Aether und zur Trennung eines harzartigen Stoffes mit Wasser und nachheriges Aufnehmen mit Chloroform denselben Farbstoff erhalten.

Das Urohämatin ist eine hochrothe glänzende amorphe Substanz, unlöslich in Salpetersäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Weinsäure und Oxalsäure, löslich dagegen in Ammoniak, kaustischen Alkalien, unlöslich in Wasser und Salzlösungen, löslich aber in Alkohol, Aether und Chloroform. Beim Erhitzen zersetzt es sich und hinterlässt eine eisenhaltige Asche. Harley hat darauf aufmerksam gemacht, dass sein Urohämatin einerseits mit dem Hämatin, und andererseits mit dem Draconin grosse Aehnlichkeit zeige. Ausser dem Urohämatin hat Harley aus den Scherer'schen Harnfarbstoffen noch drei andere Pigmente abgeschieden, einen in Alkohol, einen in salzsäurehaltigem Alkohol, und einen in keiner dieser Flüssigkeiten und auch nicht in Aether löslichen Farbstoff.

Uroerythrin hat man den rosa- bis ziegelrothen Farbstoff genannt, der den rothen Fieberharnsedimenten ihre charakteristische Farbe ertheilt. Dass die Färbung derselben nicht, wie man früher annahm, von purpursaurem Ammoniak (Murexid) herrührt, ist constatirt, doch ist die Natur des Farbstoffs noch wenig aufgeklärt. Nach der Angabe der meisten Beobachter ist er in Alkohol löslich, nach Heller aber ist das, was Alkohol daraus auszieht, Urrhodin, oder ein Gemenge dieses Farbstoffs mit Uroglaucin, während das eigentliche Uroerythrin ungelöst bliebe.

Urrhodin nach Heller. Dieser Farbstoff begleitet nach Heller's Erfahrungen meist das Uroglaucin. Man erhält ihn bei der oben angegebenen Darstellung des Uroglaucins; der ätherische Auszug enthält das Urrhodin, welches man nach dem Verdunsten des Aethers als eine amorphe Masse erhält. In Form undeutlicher mikroskopischer Kryställchen setzt er sich ab, wenn eine alkoholische Lösung desselben langsam verdunstet. Das krystallisirte Urrhodin ist schwarz, nur in dünnen Schichten carminroth. Im amorphen Zustande bildet es schön rosenrothe Körner. In kaltem Alkohol und Aether ist es mit schön rother Farbe löslich, in Wasser unlöslich. Im stark sauren und dunkelgefärbten Harn von Typhuskranken beobachtete Heller einen dunkelhyacinthrothen Farbstoff, der sich vom Urrhodin verschieden verhalten haben soll.

4. Schwarzer Harnfarbstoff.

Melanurin ist ein schwarzes Pigment genannt worden, das nur bei Krankheiten vorzukommen scheint, und überhaupt nur selten beobachtet wurde. Der Harn der es enthält ist mehr oder weniger schwarz gefärbt. Ein derartiger von Prout beschriebener Farbstoff wurde durch Säuren allmälig niedergeschlagen, und war in Alkohol und Wasser unlöslich. In Alkalien löste er sich, wurde aber aus diesen Lösungen

durch Säuren wieder gefällt. Die ammoniakalische Lösung verdunstet, hinterliess einen tiefbraunen Rückstand, der sich nun in Wasser löste. Die wässerige Lösung wurde durch Chlorbarium, salpetersaures Silber, salpetersaures Quecksilberoxydul und Bleioxyd mit dunkelbrauner, durch essigsaures Zinkoxyd mit hellbrauner Farbe gefällt. Von heissen concentrirten Mineralsäuren wurde das Pigment zerstört. Ein von Dulk beobachteter schwarzer Harnstoff löste sich in Säuren zum Theil mit rothgelber Farbe auf, und gab verbrannt eine stark eisenhaltige Asche.

G.-B.

Urinküpe heisst die Methode, Indigo durch faulenden Urin zu reduciren und zu lösen (s. Indigküpe Bd. IV, S. 27).

Urinsäure, *Acide urique*, syn. Harnsäure.

Urinsalz, schmelzbares, *Sal urinae fusibilis*, syn. für phosphorsaures Natron-Ammoniak (s. Bd. VI, S. 372).

Urinspiritus, Harngeist, nannte man die durch Destillation von gefaultem Harn erhaltene Lösung von kohlensaurem Ammoniak (s. d. Salz Bd. IV, S. 475).

Urkalk oder Urkalkstein wird der krystallinisch-körnige Kalk oder Marmor genannt, insofern er in der Reihe der sogenannten Urgebirgsarten vorkommt.

Urocyanin oder Urokyanin s. S. 62
Uroerythrin s. S. 64
Uroglaucin s. S. 61
Urohämatin s. S. 63
Urorhodin s. S. 64
} unter Urinfarbstoffe.

Urostealith (von οὖρον Harn, στέαρ Talg und λίθος Stein) nennt Heller[1]) eine fettartige Substanz, welche sich in einem Harnstein fand; die Lösung in kohlensaurem Natron gab verdunstet und nach Zusatz von etwas Schwefelsäure mit Aether extrahirt beim Verdampfen desselben Urostealith als einen violetten Rückstand, der in kochendem Wasser weich wird ohne sich zu lösen; er löst sich schwierig in Alkohol leichter in Aether und in kaustischem Kali, weniger leicht in Ammoniak oder kohlensaurem Kali; beim Erhitzen wird er weich, stärker erhitzt verbreitet er einen starken Rauch und entwickelt einen an Benzoë und Schellack erinnernden Geruch.

Uroxansäure. Stickstoffhaltende organische Säure[2]). Von Städeler (1851) dargestellt und untersucht. Formel: $C_{10}H_{10}N_4O_{12}$ oder $2HO.C_{10}H_8N_4O_{10}$. Die Uroxansäure ist ein Zersetzungsproduct der Harnsäure und wird daraus erhalten, wenn Harnsäure längere Zeit mit ziemlich concentrirter Kalilauge gekocht wird; die Zersetzung geht

[1]) Archiv f. phys. u. pathol. Chemie u. Mikros. 1845, 1.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 286; Bd. LXXX, S. 119; Journ. für prakt. Chem. Bd. LIV, S. 32; Pharm. Centralbl. 1851, S. 604 u. 902.

unter schwacher Ammoniakentwickelung äusserst langsam vor sich; bleibt diese Lösung nach tagelangem Erhitzen an der Luft stehen, so scheidet sich durch Anziehen von Kohlensäure zuerst langsam saures harnsaures Kali als weisses Pulver ab; nach mehreren Wochen oder Monaten bilden sich allmälig tafelförmige Krystalle von uroxansaurem Kali, während das harnsaure Salz wieder verschwindet. Durch Zersetzung des Kalisalzes in Lösung mit Salzsäure oder Schwefelsäure wird die freie Uroxansäure in Krystallen erhalten.

Die Uroxansäure bildet sich hier nur durch Aufnahme der Elemente des Wassers:

$$\underbrace{C_{10}H_4N_4O_6}_{\text{Harnsäure}} + 6HO = \underbrace{C_{10}H_{10}N_4O_{12}}_{\text{Uroxansäure.}}$$

Ein Theil der Harnsäure oder der Uroxansäure erleidet bei der Einwirkung von Aetzkali aber auch weiter gehende Zersetzungen, denn es entsteht zu gleicher Zeit Lantanursäure, Harnstoff, Ameisensäure und Oxalsäure.

Die Uroxansäure scheidet sich bei Zersetzung des Kalisalzes aus kalten Lösungen in undeutlichen prismatischen Krystallen ab, aus warmen mässig verdünnten Lösungen in farblosen durchsichtigen Tetraëdern. Die Säure ist wenig löslich in kaltem Wasser, ganz unlöslich in kaltem Alkohol. Sie zersetzt sich sehr leicht schon beim Sieden mit Wasser zerfällt sie unter Entwickelung von Kohlensäure; wird die trockene Säure in einem Glasrohr etwas über 100°C. erhitzt, so entweicht Wasser und Kohlensäure.

Wird Uroxansäure einige Zeit auf 130°C. erhitzt, bis das Gewicht constant ist, so hat sie 34,8 Proc. an Gewicht abgenommen; der Rückstand ist ziemlich voluminös gelblich und hygroskopisch. Er hat die Zusammensetzung der wasserfreien Uroxansäure, $C_{10}H_8N_4O_{10}$, (das ist auch die Zusammensetzung des dialursauren Ammoniumoxyds); Städeler hat diesen Körper Uroxil genannt; seine Constitution ist unbekannt, vielleicht ist es aber auch ein Gemenge.

Beim stärkeren Erhitzen der Uroxansäure schmilzt sie zu einer braunen Flüssigkeit, es entwickelt sich Ammoniak wahrscheinlich auch Cyanammonium, es destillirt ein ölförmiger beim Erkalten erstarrender Körper, und es bleibt etwas kohliger Rückstand. Starke Salpetersäure wirkt nicht in der Kälte auf Uroxansäure ein; beim Erhitzen löst sie sie ohne Gasentwickelung, beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich Krystalle, wahrscheinlich ein Oxydationsproduct; die Mutterlauge giebt beim Abdampfen einen weissen Rückstand, der durch kohlensaures Ammoniak nicht gefärbt wird.

Die Uroxansäure ist eine zweibasische Säure; ihre Salze sind $2RO \, . \, C_{10}H_8N_4O_{10}$; die Salze sind zum Theil löslich in Wasser meistens unlöslich in Weingeist.

Uroxansaures Ammoniumoxyd bildet sich beim Auflösen der Säure in verdünntem Ammoniak; beim Vermischen dieser Lösung mit Alkohol scheidet das Salz sich in kleinen vierseitigen Tafeln ab.

Uroxansaurer Baryt. Wird die ammoniakalische Lösung des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium und wenig Alkohol gemischt, so scheidet sich das Salz in dicken Flocken ab, welche sich allmälig in feine glänzende Nadeln verwandeln.

Uroxansaures Bleioxyd, $2PbO \, . \, C_{10}H_8N_4O_{10} + HO$, scheidet

sich ab, wenn die Lösung des Kalisalzes mit gelöstem salpetersauren Blei bis zur schwach sauren Reaction versetzt wird. Es bildet zarte atlasglänzende Schuppen, ist ganz unlöslich in Wasser; bei 100° C. verliert es sein Krystallwasser.

Uroxansaures Kali: $2KO . C_8H_8N_4O_{10} + 6HO$. Das Kalisalz wird wie oben angegeben in grossen Krystallen erhalten, es bildet geschobene vierseitige Tafeln mit Winkeln von 97° und 83°. Die Krystalle sind perlmutterglänzend, lösen sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, nicht in Alkohol. Aus der wässerigen Lösung, die neutral reagirt, scheidet das Salz sich auf Zusatz von Alkohol unverändert in Krystallblättchen ab. Bei 100° C. verliert das Salz das Krystallwasser, und wird weiss; beim stärkeren Erhitzen schmilzt es, es entweicht etwas kohlensaures Ammoniak, und der Rückstand ist dann durch Kohle gefärbt.

Uroxansaurer Kalk wird ähnlich wie das Barytsalz dargestellt, nur ist ein grösserer Alkoholzusatz nöthig. Das Salz bildet kleine glänzende geschoben vierseitige Tafeln, welche sich beim Kochen in der Flüssigkeit in grössere dem Barytsalz ähnliche Krystalle verwandeln.

Uroxansaures Silberoxyd wird durch Fällen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber erhalten; der Niederschlag ist weiss flockig, er setzt sich bald zu einem dichten Pulver zusammen, welcher sich am Licht roth, beim Erhitzen in der Flüssigkeit aber schwarz färbt. *Fe.*

Uroxanthin s. unter **Urinfarbstoffe** S. 63.

Uroxil s. unter **Uroxansäure** S. 66.

Uroxin, syn. **Alloxantin** (s. Bd. I, S. 550).

Uroxyl, syn. **Uroxil**.

Ursäure. Nach Becher nahm man früher in den ähnlichen Körpern einen gemeinschaftlichen Grundstoff einen „Urstoff" an, so in den Säuren die allen gemeinschaftliche „Ursäure", welche nach Becher am reinsten nur mit Kalk-Erde (*Terra calcis*) verunreinigt in der Salzsäure sei.

Urson. Ein harzartiger Körper aus den Blättern von *Arctostaphylos uva ursi*. Von Trommsdorf[1]) zuerst dargestellt (1854); von Hlasiwetz[2]) weiter untersucht, nach Letzterem zeigt das Urson in Zusammensetzung und den meisten Eigenschaften Uebereinstimmung mit dem aus der Braunkohle von Hart dargestellten Hartin (s. unter Harze fossile Bd. III, S. 823). Formel: $C_{20}H_{17}O_2$ nach Hlasiwetz; vielleicht $C_{20}H_{16}O_2$. Zur Darstellung von Urson werden die Blätter der Bärentraube, nachdem zuerst mit Wasser das Arbutin ausgezogen ist, mit Weingeist extrahirt. Die Lösung wird verdunstet und der Rückstand mit Wasser und Aether behandelt, worauf das ungelöst bleibende Urson durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird. Oder man zieht die Blätter der Bärentraube in einem Verdrängungsapparat sogleich mit Aether aus; der dunkelgrüne Auszug scheidet dann Urson in

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXXX, S. 273; Pharm. Centralbl. 1855, S. 115.
[2]) Wien. Akad. Ber. Bd. XVI, S. 293; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 123.

reichlicher Menge krystallinisch ab, worauf es durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt wird.

Das Urson bildet farblose seidenglänzende feine Nadeln; sie sind geschmacklos und geruchlos, lösen sich nicht in Wasser noch in wässerigen Säuren oder Alkalien, schwer in Aether oder Alkohol. Das Urson schmilzt bei 190° bis 200° C. und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch; über den Schmelzpunkt erhitzt ist es nach dem Erkalten amorph; noch stärker erhitzt siedet es und scheint sich unzersetzt zu verflüchtigen. *Fe.*

Urstoff s. unter Elemente chemische (2te Aufl. Bd. II, 3, S. 758).

Urtica. Die Brennnesseln *Urtica urens* und *U. dioica* L. sind nur unvollständig untersucht. Nach Saladin soll in den Drüsen der Epidermis dieser Pflanzen doppelt-kohlensaures Ammoniak enthalten sein, welches Salz das Brennen verursachen soll; der Saft der Pflanzen enthält nach ihm salpetersaures Kali und salpetersauren Kalk; nach Bohlig enthält das über dem Kraute destillirte Wasser kohlensaures Ammoniak; nach v. Gorup-Besanez Ameisensäure.

Die gelbliche Abkochung der Blätter von *U. urens* und *U. dioica* soll beim Eintrocknen an der Luft besonders unter Einwirkung von Alkalien nach Leuchs eine schön smaragdgrüne Farbe geben. Beim Gähren des Krautes von *U. urens* bildet sich ein flüchtiges Oel ein sogenanntes Fermentol (Bley). Die Samen beider Pflanzen sollen als Heilmittel bei Ruhranfällen benutzt werden.

Es ist bekannt, dass die Fasern mancher Urtica-Arten brauchbare Fasern zu Gewebe geben; die Chinesen sollen namentlich aus den Fasern von *U. nivea* ein feines seidenartiges Gewebe darstellen [1]).

Usifur auch Uzifur eine alte Bezeichnung für Zinnober (Kopp).

Usnin [2]), **Usninsäure**, eine Flechtensäure, welche wie es scheint nicht selten und in verschiedenen Flechten vorkommt. Formel nach Stenhouse: $C_{38}H_{17}O_{14}$ vielleicht $C_{38}H_{16}O_{14}$, nach Hesse $C_{36}H_{18}O_{14}$. Dieser Körper ward zuerst von Knop entdeckt und untersucht; er ward dann weiter von Rochleder und Heldt, später von Stenhouse und zuletzt von Hesse untersucht. Die Usninsäure findet sich in *Usnea florida*, *U. hirta*, *U. plicata*, *U. barbata* und *Ramalina calicaris*, *Cladonia rangiferina*, *Parmelia furfuracea* und *Evernia prunastri* u. a. Das von Thomson aus *Parmelia parietina* erhaltene Parietin scheint unreine Usninsäure zu sein.

Zur Darstellung der Usninsäure dienen die Flechten, nach Stenhouse u. A. besonders die Usnea-Arten, namentlich *Usnea florida*, dann *Cladonia rangiferina*; nach ihm sind die Ramalina-Species so wie *Evernia prunastri* weniger geeignet weil sie harzhaltende schwer zu reinigende Säuren geben. Hesse nimmt *Ramalina calicaris* (*var. fraxinea* und *chnaumatica*) und *Cladonia rangiferina* zur Darstellung von Beta-Usninsäure.

Um Usninsäure darzustellen, zieht man nach Knop die Flechte

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXI, S. 160; Bd. CXII, S. 453.

2) Knop, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 103; Rochleder und Heldt, ebendas. Bd. XLVIII, S. 12; Stenhouse, ebendas. Bd. LXVIII, S. 97 und 114; Thomson, ebendas. Bd. LIII, S. 252; Hesse, ebendas. Bd. CXVII, S. 343; Chem. Centralbl. 1861, S. 523.

mit Aether in einem Verdrängungsapparat aus; der Aether wird abdestillirt und der Rückstand mit Alkohol vermischt, wonach sich beim Erkalten die Usninsäure in Krystallen absetzt. Rochleder und Heldt digeriren die Flechten mit einem Gemenge von Ammoniak und wasserhaltendem Weingeist; die Flüssigkeit wird nach einigen Minuten abfiltrirt, mit $^1/_3$ Volumen Wasser vermischt und mit Essigsäure neutralisirt; die dadurch gefällte Säure wird abgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Stenhouse zieht die Flechten mit Kalkmilch aus und fällt mit Salzsäure.

Hesse zieht die Flechten (*Ramalina calicaris*, *Var. fraxinea* und *ch naumatica*) mit Kalkmilch wie Stenhouse aus, übersättigt mit Salzsäure und kocht kurze Zeit, worauf sich die (Alpha-) Usninsäure krystallinisch absetzt; dieser Absatz wird mit Wasser abgewaschen, dann mit Alkohol ausgekocht, worauf der unlösliche Rückstand in kochender Essigsäure gelöst mit Thierkohle versetzt und filtrirt wird.

Um aus *Cladonia rangiferina* (Beta-) Usninsäure darzustellen, zieht Hesse die Flechte mit verdünnter Natronlauge aus, die Lauge wird mit Salzsäure gesättigt; der braune Humussubstanzen haltende Niederschlag wird mit Wasser abgewaschen, getrocknet und mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung wird abgedampft und der Rückstand mit Alkohol versetzt, wonach (Beta-) Usninsäure krystallisirt, welche aus Alkohol mit Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt und gereinigt wird.

Die Usninsäure bildet dünne hellschwefelgelbe Nadeln, die beim Reiben sehr stark elektrisch werden; sie werden von Wasser nicht befeuchtet, sie lösen sich wenig in gewöhnlichem Alkohol selbst beim Sieden, sind leicht löslich in kochendem Aether oder Terpentinöl.

Die Usninsäure schmilzt bei höherer Temperatur, die Alpha-Usninsäure bei 203° C. nach Hesse, 200° C. nach Knop; die Beta-Usninsäure bei 175° C.; dieser verschiedene Schmelzpunkt ist der einzige wesentliche Unterschied zwischen den beiden Säuren. Die geschmolzene Usninsäure ist gelblich harzartig, sie erstarrt beim Erkalten krystallinisch; in höherer Temperatur bildet sich ein krystallinisches Sublimat und ein öliges Destillat, welches Beta-Orcein enthält, und ein kohliger Rückstand. Durch Eisenchlorid und unterchlorigsaures Natron wird die Usninsäure nicht gefärbt.

Chlor verwandelt die Usninsäure in einen harzartigen Körper; Schwefelsäure löst sie, die gelbe Lösung wird durch Wasser gefällt. Salpetersäure bildet in der Wärme damit ein gelbes Harz. Die Usninsäure löst sich leicht in alkalischen Flüssigkeiten, die Lösungen färben sich an der Luft dunkelroth, zuletzt fast schwarz, sie enthalten Beta-Orcein neben einem Harz.

Die Usninsäure bildet mit den Basen Salze; die usninsauren Alkalien sind in Wasser löslich, die anderen Salze sind darin unlöslich, lösen sich aber in Alkohol; Aether entzieht ihnen Usninsäure. Ihre Zusammensetzung ist $RO . C_{36}H_{17}O_{13}$ nach Hesse, $RO . C_{38}H_{15}O_{13}$ nach Knop.

Usninsaures Ammoniumoxyd wird durch Einleiten von Ammoniakgas zu in absolutem Alkohol suspendirter Usninsäure erhalten; es bildet nadelförmige Krystalle.

Usninsaures Baryt, $BaO . C_{36}H_{17}O_{13}$, wird aus Alkohol krystallisirt erhalten; die wässerige Lösung färbt sich sehr rasch an der Luft.

Usninsaures Bleioxyd wird als weisser Niederschlag erhalten.

Usninsaures Kali, $KO . C_{36}H_{17}O_{13} + 6 HO$. Zu seiner Darstellung wird Usninsäure mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali gekocht; das Salz scheidet sich beim Erkalten der Lösung fast vollständig ab. Die Salzmasse wird abgepresst, mit etwas Wasser abgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Das Salz bildet weisse Krystallblättchen, die bei 130° C. alles Krystallwasser verlieren. Die Lösung des Salzes schäumt wie Seifenlösung; bei Zusatz von viel Wasser scheidet sich ein saures Salz ab.

Usninsaures Kupferoxyd, $CuO . C_{36}H_{17}O_{13}$, ist ein grüner Niederschlag.

Usninsaures Natron bildet seidenglänzende sternförmig gruppirte Nadeln; das Salz verhält sich wie das Kochsalz, ist aber leichter zersetzbar.

Usninsaures Silberoxyd ist weiss, unlöslich, schwärzt sich aber sehr schnell. *Fe.*

Ustio. Als *Ustio* oder Brennen bezeichneten die älteren Chemiker das Erhitzen von Salzen, um Wasser oder auch andere flüchtige Stoffe auszutreiben; die Producte sind *corpora usta*, oder „gebrannte Körper"; *Borax usta*, *Alumen ustum*, *Calx usta*, gebrannter Borax, Alaun, Kalk u. a. m.

Uterus. Die Flüssigkeit aus dem Uterus einer Stute enthielt nach einer Analyse von Göbel in 100 Thln. 91,33 Wasser, 7,20 Albumin, 0,94 Gallerte (?) und 0,53 anorganische Salze. 16 Unzen der Flüssigkeit enthielten 40,30 Gran Salze, und zwar: 22,9 Gran Chlornatrium, 2,67 Gran schwefelsaures Kali, 10,58 Gran kohlensaures Kali, 0,75 Gran Kieselerde, 1,9 Gran phosphorsauren Kalk, 1,0 Gran phosphorsaures Eisenoxydul und 0,3 Gran phosphorsaure Magnesia [1]). Unter Gallerte ist bei dieser Analyse wohl Leim aus leimgebendem Gewebe gemeint.

Eine Concretion aus der *Pars uterina* der Placenta einer Frau untersuchte Wiggers [2]). Sie bestand aus 46,2 Fibrin mit etwas Fett, Zellgewebe und Albumin, 43,7 phosphorsaurem Kalk mit Spuren von Magnesia, 3,2 kohlensaurem Kalk und 6,9 Wasser. Aehnliche Concretionen wurden von Brugnatelli, Thomson und Ficinus untersucht. Ueber eine Concretion aus der Uterinvene einer Frau vergl. den Artikel Venensteine. *G.-B.*

Uticitribicsäure, Utiweinsäure u. a. m. nennt Baup [3]) Paracitribicsäure, Paraweinsäure u. a. m.; indem er bei isomeren Körpern statt des griechischen *para* das lateinische *ut* oder *uti* dem Namen vorsetzt.

Utricularzustand. Brame [4]) glaubt, dass der beim Condensiren des Dampfes von Schwefel Phosphor Selen Jod und Camphor sich bildende Niederschlag zuerst flüssig oder fast flüssig sei; der Niederschlag bestehe in diesem Zustand, in welchem er längere Zeit be-

1) Schweigg. Journ. Bd. XXXIV, S. 407. — 2) Schweigg. Journ. Bd. LXVI, S. 217. — 3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 36. — 4) Compt. rend. T. XIX, p. 657; T. XXXVII, p. 190; Institut. 1852, p. 192, 207; 1853, p. 254 et 404.

harren könne, aus kleinen Kügelchen oder Bläschen, welche mit einer Art von Membran umkleidet seien; er nennt diesen Zustand den Utricularzustand (*utriculus* Hülle, kleiner Schlauch). Einerseits hat dieser rein speculative Gegenstand zu wenig wissenschaftlichen Boden, und andererseits nöthigt die Erfahrung durchaus nicht zur Annahme eines solchen besonderen Zustandes.

Uvitinsäure. Ein Zersetzungsproduct der Brenztraubensäure. Formel: $C_{18}H_8O_8$ oder $2\,HO\,.\,C_{18}H_6O_6$ d. i. $\left.\begin{matrix}C_{18}H_6O_4\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$. Die Säure bildet sich durch Einwirkung von Baryt auf Brenztraubensäure, ist von Finck[1]) (1861) entdeckt und untersucht.

Zur Darstellung der Uvitinsäure kocht man die Brenztraubensäure mit überschüssigem Barythydrat und Wasser 6 bis 10 Stunden lang, es scheidet sich hierbei oxalsaurer Baryt aus; die Lösung enthält uvitinsauren und uvitonsauren Baryt; durch Kohlensäure wird zuerst der freie Baryt, dann durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure der gebundene Baryt abgeschieden, und das Filtrat im Wasserbade eingedampft; es krystallisirt Uvitinsäure, die durch Abwaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus wasserhaltendem Alkohol, Lösen in Barytwasser und Fällen mit Salzsäure gereinigt wird.

Die Uvitinsäure krystallisirt in weissen sternförmigen Krystallen, sie ist in kaltem wie in heissem Wasser wenig löslich, ertheilt demselben jedoch saure Reaction; in Weingeist oder Aether löst sie sich in reichlicher Menge. Sie sublimirt vorsichtig erhitzt ohne Zersetzung in Blättchen wie Benzoësäure; sie schmilzt bei 287° C. und erstarrt bei 285° C. In Schwefelsäure löst sie sich ohne Zersetzung, Wasser scheidet sie unverändert ab. Auch in concentrirter Salpetersäure löst sie sich und scheidet sich beim Erkalten unverändert ab.

Die Uvitinsäure bildet mit Ammoniak ein krystallisirbares Salz, das in Wasser löslich ist und durch Alkohol aus der Lösung nicht gefällt wird.

Das Barytsalz ist leicht löslich und schwierig krystallisirbar.

Das Kalisalz krystallisirt in Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, und wird aus dieser Lösung durch Alkohol abgeschieden.

Das Natronsalz krystallisirt warzenförmig, es löst sich leicht in Wasser und wird durch Alkohol wieder gefällt.

Das Kalksalz verhält sich wie das Barytsalz.

Uvitinsaures Silberoxyd, $2\,AgO\,.\,C_{18}H_6O_6$, wird durch Fällen als ein weisses krystallinisches Pulver erhalten; es löst sich wenig in kaltem leichter in kochendem Wasser, und krystallisirt aus dieser Lösung in seideglänzenden Nadeln, die sich am Licht langsam schwärzen.

Die uvitinsauren Alkalien fällen die Kupfersalze, der Niederschlag ist krystallinisch und hellgrün. Sie fällen Eisenchlorid rothgelb, essigsaures Blei und Quecksilberchlorid weiss; die Salze von Zinkoxyd, Eisen- Nickel- und Kobaltoxydul werden durch uvitinsaure Alkalien nicht gefällt. *Fe.*

Uvitonsäure. Zersetzungsproduct der Brenztraubensäure. Formel: $C_{18}H_{12}O_{14}$. Von Finck[2]) (1861) entdeckt und untersucht.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII, S. 185.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII, S. 187.

Diese Säure entsteht beim Kochen von Brenztraubensäure mit überschüssigem Barythydrat neben Uvitinsäure, und bleibt nach dem Auskrystallisiren der letzteren zurück als unkrystallisirbarer sehr saurer Syrup, der sich in Wasser und Alkohol leicht löst und auch in Aether leicht löslich ist. Die Säure reagirt stark sauer.

Die Uvitonsäure wird beim Erhitzen zersetzt; beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet sich unter Entwickelung rother Dämpfe Oxalsäure und Uvitinsäure neben einer nicht krystallisirbaren nicht näher untersuchten Säure.

Die Säure giebt mit den Basen meist leicht lösliche amorphe Salze; die wässerige Lösung der Salze wird durch Weingeist gefällt mit Ausnahme der Alkalisalze. Die freie Säure fällt die Eisenoxyd- Quecksilberoxyd- und Quecksilberoxydulsalze so wie essigsaures Blei und salpetersaures Silber; das Silbersalz schwärzt sich am Licht und in der Wärme sehr rasch.

Uvitonsaurer Baryt, $5BaO . 2C_{18}H_{10}O_{12} + 4HO$, wird durch Sättigen der Säure mit kohlensaurem Baryt und Fällen der Lösung mit absolutem Alkohol erhalten als ein weisses lockeres Pulver, das wenn noch etwas feucht an der Luft leicht zerfliesst; getrocknet ziemlich luftbeständig ist. Es löst sich ziemlich leicht in Wasser. Bei 120° C. getrocknet ist es wasserfrei.

Uvitonsaures Bleioxyd, $5PbO . 2C_{18}H_{10}O_{12} + 5HO$, erhält man durch Fällen der freien Säure mit Bleizucker in wässeriger Lösung, nach dem Trocknen ein gelblichweisses in Wasser unlösliches Pulver.

Uvitonsaures Kupferoxyd, $3CuO . C_{18}H_{10}O_{12} + 4HO$, wird wie das Barytsalz dargestellt. Es ist ein hellgrünes Pulver und löst sich in Wasser mit Zurücklassung von etwas Kupferoxydhydrat.

Uvitonsaures Zinkoxyd: $5ZnO . C_{18}H_{10}O_{12} + 12HO$. Dieses Salz wird wie das Barytsalz erhalten; über Schwefelsäure getrocknet ist es ein leichtes luftbeständiges Pulver; es löst sich in Wasser unter Zurücklassung von etwas Zinkoxyd. *Fe.*

Uwarowit, Chromgranat, Chromkalkgranat, Kalkchromgranat; $3CaO . SiO_3 + Cr_2O_3 . SiO_3$ mit etwas Thonerde, Eisenoxydul und Magnesia nach den Analysen von Komonen[1], A. Erdmann[2] und A. Damour[3], zu Saranowskaja bei Bissersk und bei Kyschtimsk am Ural vorkommend, krystallisirt, als Rhombendodekaëder und derb, hat unvollkommen muschligen oder splittrigen Bruch, ist smaragdgrün, glasartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend bis an den Kanten, hat grünlichweissen Strich, Härte = 7,5 bis 8,0 und das specif. Gewicht = 3,4 bis 3,5. Vor dem Löthrohre ist er für sich unschmelzbar und giebt mit Borax geschmolzen ein klares olivengrünes Glas. *K.*

[1]) Verhandl. d. min. Gesellsch. zu St. Petersb. 1842, S. 55. — [2]) K. Vet. Acad. Handl. 1842, S. 107. — [3]) Annal. des mines [4.] T. IV, p. 115.

V.

Vaccinium. *V. myrtillus* L. Das Kraut dieser Pflanze enthält Chinasäure (Zwenger[1]); die Früchte der Heidelbeeren enthalten nach Fresenius[2]):

Fruchtzucker	5,8	Lösliche Substanzen
Freie Säure (als Aepfelsäure berechnet)	1,3	
Eiweissartige Stoffe	0,8	
Pektin, Gummi, Farbstoff	0,5	
Asche	0,8	
Kern und Schale	12,8	Unlösliche Substanzen
Pektose	0,2	
Aschenbestandtheile	0,55	
Wasser	77,5	

Der Farbstoff der Beeren giebt mit Bleioxyd eine schön blaue Verbindung, durch Alkalien wird er grün gefärbt. Bei der Gährung liefern die Beeren Branntwein den „Heidelbeerbranntwein" oder „Heidelbeergeist", der in manchen Gegenden z. B. auf dem Schwarzwald in grossen Mengen dargestellt wird.

Die Früchte von *Vaccinium Oxycoccos* L. werden dem Standorte der Pflanze nach wohl als Moosbeeren bezeichnet; sie enthalten nach Scheele Citronsäure mit wenig Aepfelsäure.

Auch die Früchte von *Vaccinium Vitis Idaea* die Preisselbeeren sollen nach Scheele Citronensäure und etwas Aepfelsäure enthalten.

Fe.

Vaccinsäure (von *vacca*, die Kuh). Eine den flüchtigen Fettsäuren sich anreihende Säure. Die Säure ward von Lerch[3]) ein Mal (im Jahre 1842) in der Kuhbutter aufgefunden; später konnte er sie nicht mehr darstellen. Die freie Säure ist noch nicht dargestellt, ihre Formel müsste $C_{20}H_{20}O_7$ (?) sein. Die Butter ward verseift, die fetten Säuren wurden mit Wasser destillirt, um die flüchtigen Fettsäuren zu erhalten; diese mit Baryt gesättigt lassen sich leicht in leichtlösliche und schwerlösliche Barytsalze trennen, gewöhnlich ist das leichtlösliche Barytsalz capronsaures und buttersaues Salz. Ein Mal fand Lerch diese beiden Salze nicht, sondern statt dessen bildeten sich aus kleinen prismatischen Krystallen vereinigte Drusen, welche im trockenen Zustande $2BaO.C_{20}H_{18}O_5$ waren. Die frischen Krystalle dieses vaccinsauren Baryts enthielten Krystallwasser, sie verwitterten leicht, sie rochen stark nach Butter, lösten sich leicht in Wasser, und das Salz krystallisirte aus der Lösung unverändert.

Der vaccinsáure Baryt oxydirt sich leicht an der Luft, er giebt dann beim Krystallisiren Buttersäure und capronsaures Salz. Auch wenn die Vaccinsäure aus dem Barytsalz abgeschieden wird, geht sie rasch in Capronsäure und Buttersäure über. Wird vaccinsaurer Baryt mit Silberlösung versetzt, so wird rasch metallisches Silber abgeschieden.

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 108. — 2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 225. — 3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIX, S. 227.

Die Bildung von Capronsäure und Buttersäure erklärt sich leicht durch Aufnahme von Sauerstoff:

$$\underbrace{2\,BaO\,.\,C_{20}H_{18}O_5}_{\text{Vaccinsaurer Baryt}} + O = \underbrace{BaO\,.\,C_{12}H_{11}O_3}_{\text{Capronsaurer Baryt}} + \underbrace{BaO\,.\,C_8H_7O_3}_{\text{Buttersaurer Baryt}}.$$

Ob die Vaccinsäure wirklich eine eigenthümliche Säure ist, haben weitere Beobachtungen zu bestätigen.

Vacuum. Der luftleere oder richtiger luftverdünnte Raum, wie er gewöhnlich mittelst Luftpumpen hergestellt wird. Man kann ein solches Vacuum herstellen, indem man die Luft z. B. durch Wasserdampf verdrängt den man durch Erkältung verdichtet, oder durch Kohlensäure die hernach durch eine Base Kalk u. s. w. absorbirt wird. Man benutzt das Vacuum bekanntlich vielfach zum Abdampfen oder Austrocknen von Körpern in den Laboratorien wie bei der grossen Fabrikation; so in den sogenannten Vacuumpfannen der Zuckersieder (s. unter Zucker).

Valen, syn. **Valeron**.

Valencianit nannte Breithaupt[1]) den Orthoklas von der Silbergrube Valenciana in Mexiko, welcher zum Adular gehört und nach Plattner[2]) 66,82 Kieselsäure, 17,58 Thonerde, 0,09 Eisenoxyd, 14,80 Kali enthält. *K.*

Valentinit, Weissspiessglanzerz, Weissspiessglaserz, Spiessglanzweiss, Antimonblüthe, Antimonspath, Antimonphyllit, Antimonoxyd, prismatischer Antimonbaryt, Stibit, *Antimoine oxydé*, *Exitèle*, *Oxyde of Antimony*; SbO_3 nach Klaproth[3]), Vauquelin[4]), Rivot[5]), A. Rose[6]), Suckow[7]), krystallisirt orthorombisch und bildet meist breite prismatische oder lange tafelartige Krystalle, woran besonders die Längsflächen, das Prisma $\infty P = 137^0$ und das Längsdoma mit dem Endkantenwinkel $70^0\,32'$ vorherrschen, und die Krystalle sind entweder einzeln aufgewachsen oder zu fächerförmigen garbenartigen oder wenn die Krystalle mehr nadelförmig sind, zu büscheligen kugeligen und sternförmigen Gruppen vereint; ausserdem findet er sich derb und eingesprengt, in kugelig- oder eckig-körnigen stengligen und schaligen Aggregaten. Er ist sehr vollkommen spaltbar nach den Prisma- unvollkommen nach den Längsflächen, ist weiss, grau, gelblich, grünlich bis schwärzlichgrau, selten roth, perlmutterartig glänzend auf den Längsflächen, sonst demantartig, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, milde, sehr leicht zersprengbar, hat die Härte = 2,5 bis 3,0 und das specif. Gewicht = 5,6. Erhitzt wird er gelb, schmilzt vor dem Löthrohre sehr leicht zu einer weissen Masse, giebt auf der Kohle einen sehr starken Antimonbeschlag und in der Reductionsflamme metallisches Antimon. Im Kolben erhitzt sublimirt er sich vollständig und setzt sich ausser als Pulver auch in Gestalt nadelförmiger Krystalle, zum Theil auch in Octaëdern (als Senarmontit) an. In Salzsäure ist er leicht löslich, und die Auflösung giebt auf Zusatz von Wasser einen weissen Niederschlag. Als bemerkenswerthe Fundorte sind Bräunsdorf in Sachsen, Wolfsberg

[1]) Dessen Handb. d. Min. S. 496. — [2]) Pogg. Annal. XLVI, 299. — [3]) Dessen Beiträge Bd. III, S. 183. — [4]) Hauy, Traité T. IV, p. 309. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXI, p. 504. — [6]) Pogg. Annal. Bd. LIII, S. 167. — [7]) Dessen Verwitterung im Mineralreich, S. 12.

am Harz, Przibram in Böhmen, Horhausen in Rheinpreussen, Allemont im Dauphiné in Frankreich, Malaczka bei Bösing, Felsöbanya in Ungarn, Sansa in Constantine anzuführen, an welchem letzteren Orte es besonders reich vorgekommen ist. *K.*

Valeracetonitril. Ein nur unvollständig bekannter Körper; von Schlieper[1]) (1846) bei der Destillation von Leim mit Chromsäure erhalten. Formel nach Schlieper: $C_{52}H_{48}N_4O_{12}$. Das sind die Elemente von Valeronitril ($4\,C_{10}H_9N$) + Essigsäurehydrat ($3\,C_4H_4O_4$). Oder es enthält Valeronitril neben Valeracetylamid, d. i. Valeramid, in welchem Acetyl $C_4H_3O_2$ an die Stelle von Wasserstoff getreten ist; die Formel ist dann: $C_{10}H_9N + 3\,(C_{10}H_{10}\,(C_4H_3O_2)\,NO_2)$.

Dieses Nitril findet sich in dem neutralen Oel, welches sich bei der Destillation von Leim mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure bildet, und wird daraus durch wiederholte fractionirte Rectification des zwischen 68° und 90° C. siedenden Antheils erhalten in ähnlicher Weise wie das Valeronitril (s. S. 106). Das Valeracetonitril ist ein farbloses dünnflüssiges Liquidum; es löst sich ziemlich leicht in Wasser, in jedem Verhältniss in Weingeist oder Aether, es riecht gewürzhaft, macht auf Papier einen schnell verschwindenden Fettfleck, hat ein specif. Gewicht von 0,79 und siedet bei 68° bis 71° C. Das Valeracetonitril ist leicht entzündlich und brennt mit schwach leuchtender Flamme. Es wird durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder mit wässerigen Alkalien zersetzt unter Bildung von Ammoniak, Essigsäure und Valeriansäure; nach Schlieper ist hier die Zersetzung folgende:

$$\underbrace{C_{52}H_{48}N_4O_{12}}_{\text{Valeracetonitril}} + 16\,HO = 4\,.\,\underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Valeriansäure}} + 3\,\underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + 4\,NH_3.$$

Chlor und Brom zersetzen das Valeracetonitril unter Entwickelung von Chlor und Bromwasserstoff. *Fe.*

Valeral, Valeryloxydhydrat, Valeraldehyd, Valerianaldehyd, Valerylhydrür, Amylaldehyd, Mylaldid. Das Aldehyd der Amylreihe. Formel: $C_{10}H_{10}O_2$, als $C_{10}H_9O\,.\,HO$ oder als $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\}$ bezeichnet. Dieser Körper bildet sich[2]) bei der Oxydation von Amylalkohol durch Salpetersäure oder Chromsäure (Dumas und Stas[3]); bei der Destillation von Fuselöl mit Schwefelsäure (Gaultier[4]) bei der trockenen Destillation eines Gemenges von ameisensaurem und valeriansaurem Kalk (Limpricht[5]); bei der Einwirkung von Braunstein und Schwefelsäure auf Kleber (Keller[6]), so wie von Chromsäure auf Ricinusöl (Arzbächer[7]) und von wasserfreier Schwefelsäure auf Leucin (Schwanert[8]). Das Valeral bildet sich auch bei der trockenen Destillation valeriansaurer Salze (Chancel), am besten wendet man nach Ebersbach[9]) ein Gemenge von valerinsaurem Kalk mit Zusatz von Kalk an, und endlich bildet es sich bei der trockenen

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 16. — [2]) Compt. rend. T. XXI, p. 934; Journ. für prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 447. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 145; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 289. — [4]) Compt. rend. T. XV, p. 171; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 127. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVII, S. 370. — [6]) Ebend. Bd. XXXII, S. 31. — [7]) Ebend. Bd. LXXIII, S. 202. — [8]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 226. — [9]) Ebend. Bd. CVI, S. 262; Chem. Centralbl. 1858, S. 564.

Destillation von Lupulinharz, das mit Wasser erschöpft ist, nach Zusatz von Kalk (Personne[1]).

Das durch trockene Destillation valeriansaurer Salze erhaltene Valeral ward früher mit dem durch Oxydation von Amylalkohol erhaltenen Varelaldehyd für isomer aber nicht für identisch gehalten; nach den verschiedenen Untersuchungen verhalten sich beide Producte jedoch vollkommen gleich, nur dass das durch trockene Destillation valeriansaurer Salze erhaltene Product einen nicht constanten und etwas höheren Siedpunkt hat (s. unten), was aber wohl durch Beimengungen veranlasst sein kann.

Der Valeral wird aus Amylalkohol durch unvollständige Oxydation erhalten; man kocht das Fuselöl mit starker Salpetersäure oder mit Schwefelsäure unter Zusatz von Braunstein oder von chromsaurem Kali, mischt das sich bildende Oel mit wässerigem kohlensauren Alkali, und rectificirt das abgeschiedene Oel unter Fractionirung des Destillats (Dumas u. Stas). Nach Parkinson[2]) mischt man ein Gemenge von $16\frac{1}{2}$ Thln. Schwefelsäurehydrat mit dem gleichen Volumen Wasser zu 11 Thln. Fuselöl, und setzt das abgekühlte Gemenge allmälig zu einer Lösung von $12\frac{1}{2}$ Thln. doppelt-chromsaurem Kali, welches in einer tubulirten Retorte in heissem Wasser gelöst ist. Bei der sogleich eintretenden Oxydation des Amylalkohols wird hinreichend Wärme entwickelt, so dass das Valeral grösstentheils überdestillirt, und die Masse erst zuletzt etwas erwärmt werden muss. Die ölige Schicht des Destillats wird zuerst mit Kalilauge geschüttelt, um alle Valeriansäure zu entziehen, und dann mit dem doppelten Volumen einer ganz gesättigten Lösung von doppelt-schwefligsaurem Natron gemischt; es scheidet sich das schwefligsaure Valeral-Natron krystallinisch ab; man presst die Krystallmasse aus, und lässt sie nöthigenfalls durch Lösen in Alkohol oder in Wasser von 70° bis 80° C. umkrystallisiren; die erhaltenen reinen Krystalle werden in einer Retorte mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali übergossen, wo sich das Valeral als ölige Schicht abscheidet, diese wird abdestillirt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Kolbe und Guthrie[3]) stellen das Valeral in ähnlicher Weise dar; sie erhitzen 100 Thle. doppelt-chromsaures Kali mit 1000 Thln. Wasser und 130 Thln. Schwefelsäurehydrat in einer tubulirten Retorte auf 90° C. und setzen allmälig 80 Thle. Amylalkohol zu; das Destillat wird mit Natronlauge geschüttelt, und das abgehobene Oel wie oben beschrieben mit doppelt-schwefligsaurem Natron behandelt, und die krystallinische Verbindung (etwa 28 Thle.) mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Chancel unterwirft das durch trockene Destillation von valeriansaurem Baryt erhaltene ölige Gemisch von Valeral und Valeron (etwa $\frac{1}{10}$ des letztern gegen $\frac{9}{10}$ der ersten enthaltend) der wiederholten Rectification, wobei immer die flüchtigeren Theile für sich aufgefangen werden.

Ebersbach[4]) erhitzt valeriansauren Kalk mit $\frac{1}{6}$ Kalkhydrat gemischt; das Oel wird rectificirt und der unter 120° C. siedende Theil

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXVI, p. 241, 329; T. XXVII, p. 22. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 114; Pharm. Centralbl. 1854, S. 569. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 296; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 492; Chem. Centralbl. 1859, S. 590. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 262; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 206; Chem. Centralbl. 1858, S. 564.

des Oels durch Behandlung mit doppelt-schwefligsaurem Natron gereinigt und dann das Valeral abgeschieden wie angegeben.

Das Valeral ist farblos durchsichtig, sehr dünnflüssig, von starkem Lichtbrechungsvermögen, es riecht obstartig durchdringend, wirkt beim Einathmen reizend, schmeckt brennend bitter, hat ein specif. Gewicht von 0,818 bis 0,820 oder 0,8057 bei 17° C., 0,8224 bei 0° C. (Kopp), löst sich nicht in Wasser, in allen Verhältnissen in Weingeist, Aether und flüchtigen Oelen. Seine Ausdehnung beträgt zwischen 0° C. und 80° C.

$$V = 1 + 0{,}0011963\,t + 0{,}00029750\,t^2 + 0{,}0000000041807\,t^3.$$

Das Valeral siedet bei 96° bis 97° C., bei 92,8° C. bei 740mm (Kopp); nach Chancel und Ebersbach siedet das aus valeriansaurem Baryt oder Kalk durch trockene Destillation erhaltene Valeral immer etwas höher nämlich bei 100° bis 110° C. (vielleicht in Folge beigemengten Valerons); das specif. Gewicht des Dampfes ist 2,93.

Das Valeral löst Jod, Phosphor und verschiedene Harze, aber nicht Schwefel (ob alle Modificationen des Schwefels unlöslich sind, dürfte zu untersuchen sein); es mischt sich mit Schwefelsäurehydrat. Es ist leicht entzündlich und brennt mit leuchtender schwach blass gesäumter Flamme. Das Valeral ist neutral, verbindet sich wie die anderen Aldehyde mit Ammoniak und mit den Bisulfiten der Alkalien, und mit Säuren.

Valeraldehyd-Ammoniak: $C_{10}H_{10}O_2 . NH_3$. Wird Ammoniakgas in Valeraldehyd geleitet, so findet Absorption unter Wärmeentwickelung statt, und es bildet sich ein dicker Syrup, der nach mehrwöchentlichem Stehen Krystalle des Valerals-Ammoniaks absetzt (Parkinson). Nach Ebersbach wird die Verbindung leichter erhalten, wenn man das Aldehyd mit 1000 Vol. Wasser mischt, und dann wässeriges Ammoniak zusetzt; es zeigt sich sogleich eine milchige Trübung, in einigen Stunden schon setzen sich Krystalle ab, deren Bildung einige Monate lang fortgeht. Nach Keller setzt sich die Verbindung aus einem wässerigen anfangs trüben Gemenge des Valerals mit Ammoniak in glänzenden Octaëdern ab, die viel Krystallwasser enthalten; über einem Gemenge von Kalk und Salmiak lassen sie sich trocknen; sie werden an der Luft oder beim Erwärmen flüssig, sind unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol oder Aether. Sie werden durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Valeraldin (s. d. Art.) wie durch Cyanwasserstoff unter Bildung von Leucin (s. unten S. 79) zersetzt.

Doppelt-schwefligsaures Valeral-Ammoniumoxyd, $C_{10}H_9O . NH_4O . S_2O_4$. Beim Vermischen des Ammoniakbisulfits mit Valeral bilden sich keine Krystalle wegen der Löslichkeit der Verbindung; wird das Gemenge destillirt, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten des Destillats die Verbindung in glänzenden Blättchen ab, wobei die Masse zu einem Krystallbrei gesteht. Durch Auflösen in Wasser unter Zusatz von Säuren oder Alkalien wird die Verbindung zersetzt und Valeral abgeschieden.

Doppelt-schwefligsaures Valeral-Natron: $C_{10}H_9O . NaO . S_2O_4 + 3\,HO$. Diese krystallisirbare Verbindung ist fast unlöslich in wasserfreiem Weingeist und Aether, und schwer löslich in kaltem Wasser; sie löst sich ohne Zersetzung in Wasser von 70° bis 80° C., über 80° C. damit erwärmt wird die Verbindung zersetzt unter Abscheidung von Valeral und schwefliger Säure. Alkalische Lösungen

so wie Säuren bewirken sogleich die Zersetzung der Verbindung. Die lufttrockenen Krystalle verwittern über Schwefelsäure im Vacuum.

Valeraldehyd-Benzoësäure: $C_{10}H_{10}O_2 + 2C_{14}H_5O_3$. Wird ein Gemenge von 2 At. wasserfreier Benzoësäure mit 1 At. Valeral in einer zugeschmolzenen Röhre 6 Stunden auf 260° C. erhitzt, so gesteht das Ganze beim Erkalten zu einer festen Masse. Bei der Rectification dieses Körpers geht die reine Verbindung bei 264° C. über.

Das so erhaltene zweifach-benzoësaure Valeral ist ein fester weisser krystallinischer Körper, geruchlos und geschmacklos, unlöslich in Wasser; er schmilzt bei 111° C. und siedet bei 264° C. Beim Erhitzen mit Aetzkali zerfällt er in Valeral und benzoësaures Salz (Kolbe und Guthrie).

Valeral-Essigsäure: $C_{10}H_{10}O_2 . 2C_4H_3O_3$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn 1 At. Valeral mit 2 At. Essigsäureanhydrid oder Essigsäurehydrat 4 bis 8 Stunden lang in einem zugeschmolzenen Glasrohre auf 200° C. erhitzt werden; das homogene ölige Product wird fractionirt, wo bei 195° C. das Zweifach-Essigsäure-Valeral übergeht. Es ist eine farblose ätherartige leicht bewegliche Flüssigkeit von 0,963 specif. Gewicht, von angenehm ätherartigem Geruch; es ist neutral, mischt sich leicht mit Alkohol und Aether, nicht mit Wasser, und siedet constant bei 195° C. Wasser verändert es nicht, in Berührung mit Aetzkali zerfällt es in Essigsäure und Valeral (Kolbe und Guthrie).

Methyl-Valeral, $C_{12}H_{12}O_2 = C_{10}H_9(C_2H_3)O_2$, wird durch Destillation einer Mischung äquivalenter Mengen von essigsaurem und valeriansaurem Alkali erhalten; das ölige Destillat wird mit Kali geschüttelt und wiederholt fractionirt destillirt, bis der Siedpunkt constant ist. Das Methylvaleral ist eine ölige bei 120° C. siedende Flüssigkeit (Williamson [1]).

Verwandlungen des Valeral. 1) Durch Hitze. Durch Erhitzen über seinen Siedpunkt wird das Valeral in eine isomere zwischen 150° und 200° C. siedende Flüssigkeit verwandelt; diese findet sich auch in der Mutterlauge von der Darstellung des sauren schwefligsauren Valeral-Natrons und bildet sich auch ferner beim Erhitzen von saurem schwefligsauren Valeral-Natron mit trockenem kohlensauren Natron (Parkinson).

Nach Limpricht [2]) bleibt das Valeral beim Erhitzen unverändert und geht nicht in isomere Substanzen über; er fand solche dem Valeral isomere Körper auch nicht im rohen Valeral.

2) Durch Sauerstoff. Der Valeraldehyd verwandelt sich allmälig an der Luft rascher in Berührung mit Platinschwamm in Valeriansäure.

Aehnlich wird das Valeral auch durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel verwandelt, so beim Behandeln mit chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure u. a.

3) Durch Salpetersäure von gewöhnlicher Stärke wird das Valeral unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe zu Nitrovaleriansäure (s. unter Valeriansäure Abkömmlinge).

4) Durch Chlor. Beim fortgesetzten Einleiten von Chlorgas in

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 86.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 244.

Valeral erhält man zuletzt ein gelbliches Product, welches ohne Zersetzung nicht flüchtig ist, und bei der Destillation unter Entwickelung von Salzsäure zwischen 100° und 190° C. flüchtige gelbliche Destillate giebt, die durch Erhitzen mit Wasser oder alkalischen Lösungen nicht zersetzt werden. Bei der fractionirten Rectification, wobei die Hauptmasse bei 147° C. siedet, kann man das Destillat in drei Portionen aufsammeln, nämlich 1) die zwischen 100° C. und 140° C., 2) zwischen 140° und 145° C. und 3) über 148° C., übergehende Flüssigkeit; die erstere giebt mit saurem schwefligsauren Natron behandelt eine grosse Menge, die dritte nur geringe Mengen der krystallinischen Verbindung, während das mittlere Destillat fast vollständig erstarrt. Diese Krystalle haben die Zusammensetzung $C_{10}H_8Cl_2O_2 + NaO . HO . S_2O_4$; sie enthalten also Dichlorvaleral.

Wird Chlor im Sonnenlicht in Valeral geleitet, so wird es reichlicher absorbirt als bei zerstreutem Tageslicht; das Product verhält sich bei der Destillation wie oben beschrieben; war das Chlor bis zur Sättigung eingeleitet, so giebt das Destillat mit doppelt-schwefligsaurem Natron aber keine Krystallverbindung.

Wird Valeral im Sonnenlichte in mit Chlorgas gefüllte Flaschen gebracht, so verbrennt ein Theil desselben unter schwacher Verpuffung. Im zerstreuten Licht ist die Einwirkung langsamer; bei 1 Mol. Valeral auf 1 Mol. Chlor (Cl_2) wird das Chlor augenblicklich absorbirt; es bleibt aber noch viel Valeral unverändert; bei 2 Vol. Chlor ist die Einwirkung erst in 2 Stunden vollendet. Bei der Rectification dieses Products giebt das zwischen 135° und 150° C. erhaltene Destillat mit saurem schwefligsauren Natron in reichlicher Menge eine krystallisirte Verbindung (Kündig[1]).

5) Durch Phosphorperchlorid. Wird Valeral mit etwas mehr als der äquivalenten Menge Phosphorperchlorid erhitzt (bei Anwendung der äquivalenten Menge tritt Schwärzung ein) und dann mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein schweres Oel ab, das nach dem Abwaschen mit Wasser und Trocknen über Chlorcalcium grösstentheils bei 130° C. destillirt. Das hier erhaltene wasserhelle leicht bewegliche Oel ist $C_{10}H_{10}Cl_2$, hat also die gleiche Zusammensetzung wie Chloramylen, ist mit ihm aber wohl nur isomer nicht identisch; das Oel riecht schwach ätherisch, hat ein specif. Gewicht von 1,05 bei 24° C., ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Alkohol und Aether, es brennt mit hellleuchtender Flamme; durch Kochen mit weingeistiger Kalilösung wird Chlor entzogen und wahrscheinlich $C_{10}H_9Cl$ gebildet. (Ebersbach.)

6) Durch Schwefelwasserstoff. Die Ammoniakverbindung des Valerals giebt mit Schwefelwasserstoff behandelt eine dem Thialdin homologe Base das Valeraldin (s. d. Art.).

7) Durch Cyanwasserstoff. Das Valeral-Ammoniak giebt mit Cyanwasserstoff beim Eindampfen mit Salzsäure Leucin:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_2}_{\text{Valeral}} + C_2NH + 2HO = \underbrace{C_{12}H_{13}NO_4}_{\text{Leucin}}$$

entsprechend der Bildungweise des Alanins. Limpricht[2]) kocht Va-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 1; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 445; Jahresber. von 1860, S. 317.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 243.

leral-Ammoniak mit Blausäure und Salzsäure bis die ölähnliche Masse verschwunden ist, entfernt den Salmiak durch Auskrystallisiren, setzt dann Bleioxydhydrat hinzu, um Salzsäure abzuscheiden, und behandelt die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, worauf das Filtrat eingedampft und aus Weingeist krystallisirt reines Leucin giebt.

8) Durch Cyansäure. Durch Einwirkung von Cyansäurehydrat auf Valeraldehyd entsteht eine der Trigensäure (s. unter Aldehyd, 2. Aufl. Bd. I, S. 417) analoge Säure $C_{14}H_{13}N_3O_4$ (Baeyer), welche nicht weiter untersucht zu sein scheint:

$$\underbrace{3(HO.C_2NO)}_{\text{Cyansäurehydrat}} + \underbrace{C_{10}H_{10}O_2}_{\text{Valeral}} = C_2O_4 + C_{14}H_{13}N_3O_4$$

9) Durch Natrium. Beim Behandeln von Valeral mit Natrium, zuletzt in der Wärme, wird unter Wasserstoffentwickelung eine gallertartige gelbgefärbte schwierig krystallisirende Natronverbindung erhalten. Diese zersetzt sich mit Jodäthyl bei längerem Erhitzen auf 120°C.; es bildet sich Jodnatrium neben einem Oel, das durch Waschen mit Wasser, Erhitzen im Wasserbad und fractionirte Destillation rein erhalten wird. Die klare Flüssigkeit hat die Formel $C_{18}H_{18}O_2$ vielleicht $C_{10}H_8(C_4H_{5_2})O_2$, sie ist isomer mit Valeron; sie riecht angenehm ätherisch, schmeckt beissend, ist schwerer als Wasser, nicht darin löslich, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether (Ebersbach).

10) Durch Kalihydrat. Kalilauge zersetzt das Valeral auch beim Kochen nicht; mit Kalihydrat geschmolzen giebt es unter Entwickelung von Wasserstoff valeriansaures Kali (Gerhardt).

$$C_{10}H_{10}O_2 + KO.HO = KO.C_{10}H_9O_3 + 2H.$$

11) Durch Kalk. Wird Valeral mit kaustischem Kalk im Wasserbad erwärmt, und dann destillirt, so zerfällt es hauptsächlich in Amylalkohol und Valeriansäure, welche letztere mit dem Kalk verbunden zurückbleibt, während der erstere gemengt mit verschiedenen niederen Substanzen überdestillirt. Das so erhaltene rohe Oel durch Stehen über kohlensaurem Kali entwässert, destillirt zwischen 90° und 250°C. Durch wiederholte fractionirte Destillation wird zwischen 150° bis 153°C. Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ erhalten. Weiter ward ein farbloses Liquidum erhalten $C_{14}H_{14}O_2$ zwischen 160° und 164° C. unzersetzt siedend von angenehmem an Valeral erinnernden Geruch von 0,835 specif. Gewicht bei 14°C., es bleibt noch bei 18°C. dünnflüssig. Dieser Körper ist isomer mit Oenanthol, aber nicht damit identisch, denn er verbindet sich nicht wie dieses mit doppelt-schwefligsauren Alkalien; mit Phosphorperchlorid behandelt giebt er ein Chlorid $C_{14}H_{14}Cl_2$, welches mit Oenanthylenchlorür identisch zu sein scheint.

Bei der weitern Rectification des rohen Oels aus Valeral und Kalk geht bei 180° bis 185° C. ein wohlriechendes Oel über, das die empirische Formel $C_{12}H_{12}O_2$ hat; das Oel ist nach jeder Destillation zuerst gelblich, wird aber nach kurzem Stehen farblos und wasserhell; sein specif. Gewicht ist 0,842 bei 15°C.; es siedet bei 180° bis 185°C., das specif. Gewicht des Dampfes ward zu 5,8 bei 260° C. gefunden, wohl in Folge von Zersetzung. Mit Phosphorperchlorid giebt es ein schwach gelbliches Oel $C_{12}H_{12}Cl_2$, das nicht ohne Zersetzung flüchtig ist.

Die beiden Oele $C_{14}H_{14}O_2$ und $C_{12}H_{12}O_2$ geben mit Salpetersäure dickflüssige Nitroverbindungen; mit Schwefelsäure werden sie roth ohne damit gepaarte Säure zu bilden, mit chromsaurem Kali und

Schwefelsäure geben sie schwarze theerartige Massen. Die Constitution der Oele $C_{14}H_{14}O_2$ und $C_{12}H_{12}O_2$ bleibt noch zu ermitteln. Auffallend ist der höhere Siedpunkt des letzteren, was nicht dafür spricht, das letzteres C_2H_2 weniger enthält als ersteres oder ihm homolog ist.

Dem Amylalkohol und den genannten beiden Oelen sind noch andere über 190° C. siedende beigemengt, die nicht näher untersucht sind (Fittig[1]). *Fe.*

Valeraldehyd, syn. **Valeral** (s. d. Art. S. 75).

Valeraldin. Eine organische Base dem Thialdin homolog. Formel: $C_{30}H_{31}NS_4$. Diese Base ward von Beissenhirtz[2]) dargestellt und untersucht. Parkinson[3]) erhielt sie nicht rein. Das Valeraldin wird erhalten, indem Valeral-Ammoniak in Ammoniak haltendem Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt wird; die Krystalle des Aldehyd-Ammoniaks verschwinden dabei nach und nach, und das Valeraldin sammelt sich auf der Oberfläche als ein dickflüssiges Oel, das auch bei etwa — 20° C. nicht fest wird; es hat einen nicht sehr starken unangenehmen Geruch; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether und verflüchtigt sich ohne Zersetzung. Das Oel reagirt alkalisch; es erstarrt beim Uebergiessen mit Salzsäure indem sich

Chlorwasserstoff-Valeraldin, $C_{30}H_{31}NS_4 . HCl$, bildet, welches aus heissem Weingeist in weissen Nadeln krystallisirt; salpetersaures Silber fällt aus der wässerigen Lösung zuerst nur Chlorsilber, beim Stehen fällt aber bald auch Schwefelsilber, und zwar wird beim Erwärmen in einiger Zeit aller Schwefel vollständig als Schwefelsilber abgeschieden. *Fe.*

Valeramid, Valerylamin, *Azoture de valéryl.* Das primäre Amid der Valeriansäure. Formel: $C_{10}H_{11}NO_2 = C_{10}H_9O_2 . H_2N$. Von Dumas, Malaguti und Leblanc[4]) dargestellt; von Dessaignes und Chautard[5]) untersucht. Es bildet sich bei längerer Einwirkung von concentrirtem flüssigen Ammoniak auf Valeriansäureäther ((7 bis 8 Vol. des ersteren auf 1 Vol. Aether). Beim Verdampfen der Flüssigkeit wird das Valeramid in glänzenden sublimirbaren Krystallblättchen erhalten, welche sich leicht in Wasser lösen, über 100° C. schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur in feinen irisirenden Blättchen sublimiren. Das Valeramid wird erst beim Kochen mit Alkalien unter Ammoniakentwickelung zersetzt; mit wasserfreier Phosphorsäure erhitzt oder in Dampfform mit glühendem Kalk zusammengebracht, zerfällt es in Wasser und Valeronitril (s. d. Art. S. 106) Butylcyanür.

Mit Kalium geglüht giebt das Valeramid Cyankalium neben Wasserstoff und Kohlenwasserstoff. *Fe.*

Valeramin nannte Wurtz zuerst das Amylamin.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 66; Bd. CXVII, S. 68; Chem. Centralbl. 1861, S. 143. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 109; Chem. Centralbl. 1854, S. 568; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1854, S. 496. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 119. — [4]) Compt. rend. T. XXV, p. 475 et 658. — [5]) Journ. de pharm. [3.] T. XIII, p. 244; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 333; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 48.

Valeraminsäure, Amidovaleriansäure, Valerylamidosäure. Die Amidsäure der Valeriansäure $C_{10}H_{11}NO_4$; nach der Radicaltheorie $= HO.C_{10}H_8(NH_2)O_3$; nach der Typentheorie $= \left.\begin{matrix} NH_2.C_{10}H_8O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$. Diese Säure, von v. Gorup-Besanez[1]) entdeckt, ist bis jetzt nur ein Mal im Gewebe der Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefunden, in welcher sie sich neben Leucin fand. Es ist wahrscheinlich, dass sie sich analog den anderen Amidosäuren durch Reduction der Nitrovaleriansäure mit Schwefelwasserstoff bilden kann, oder auch durch Einwirkung von Blausäure uud Salzsäure auf Butyral entsteht. Cahours[2]) giebt an sie durch Einwirkung von Ammoniak auf die alkoholische Lösung von Monobromvaleriansäure erhalten zu haben.

$$\underbrace{C_{10}H_9(NO_4)O_4}_{\text{Nitrovaleriansäure}} + 6HS = C_{10}H_{11}NO_4 + 4HO + 6S,$$

$$\underbrace{C_{10}H_9BrO_4}_{\text{Bromvaleriansäure}} + 2NH_3 = C_{10}H_{11}NO_4 + NH_4Br,$$

$$\underbrace{C_8H_8O_2}_{\text{Butyral}} + C_2NH + 2HO = C_{10}H_{11}NO_4.$$

Die Valeraminsäure ward aus der gut zerkleinerten Bauchspeicheldrüse (10 bis 30 Pfd.) durch Ausziehen mit kaltem Wasser dargestellt. Die Lösung ward aufgekocht, das Filtrat zur Abscheidung der Phosphorsäure mit überschüssigem Barytwasser versetzt, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft und krystallisirt. Es krystallisirte ein Gemenge von Amidocapronsäure (Leucin) und Amidovaleriansäure; beim Auskochen mit Alkohol von 0,82 specif. Gewicht löst sich zuerst hauptsächlich jene, zuletzt fast reine Amidovaleriansäure, welche als schwerer löslich dann zuerst krystallisirt. Durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol wird die Säure vollkommen rein erhalten.

Die Valeraminsäure krystallisirt aus der wässerigen Lösung in glänzenden prismatischen durchsichtigen Krystallen; aus heissem Weingeist krystallisirt die Säure in sternförmig gruppirten mikroskopischen rhombischen Tafeln und Prismen.

Die Säure ist geruchlos hat aber einen deutlich bitterlichen scharfen Geschmack; sie löst sich in Wasser, schwierig in kochendem Weingeist, und ist unlöslich in Aether. Die Lösungen reagiren vollkommen neutral. Beim Erhitzen in einer Glasröhre schmilzt die Säure und bildet ein aus gelblichen verfilzten Nadeln und Flocken bestehendes Sublimat unter theilweiser Zersetzung und Entwickelung alkalisch reagirender und stark nach Heringslake riechender Dämpfe; der Analogie mit Leucin nach bildet sich hier wohl Butylamin:

$$C_{10}H_{11}NO_4 = C_8H_{11}N + C_2O_4.$$

An der Luft erhitzt verbrennt die Valeraminsäure schnell mit bläulicher Flamme.

Die Amidovaleriansäure verbindet sich mit Säuren, diese Verbin-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 15. — [2]) Compt. rend. T. LIV, p. 506; Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppltbd. II, S. 83; Chem. Centralbl. 1862, S. 807.

dungen sind in Wasser sehr leicht löslich und zerfliessen selbst an der Luft. Die Chlorwasserstoffverbindung krystallisirt schwierig in Nadeln; mit Platinchlorid scheint sich keine Doppelverbindung zu bilden; die salpetersaure Verbindung bildet breite Krystallblättchen. Beide Verbindungen sind in Alkohol löslich.

Die Amidovaleriansäure löst sich leicht und ohne Zersetzung in wässerigen Basen; diese meistens krystallisirbaren Verbindungen sind noch nicht untersucht.

Die Amidovaleriansäure hat die grösste Aehnlichkeit mit der Amidopropionsäure (Leucin), sie hat aber nicht das weisse dem Cholesterin ähnliche Ansehen wie diese, und ist weniger in Wasser und namentlich in Alkohol löslich; dagegen sind die Verbindungen mit Säuren viel leichter löslich als die der Amidocapronsäuren. *Fe.*

Valeren ist der Kohlwasserstoff $C_{10}H_{10}$, syn. Amylen (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 779). Pierlot nennt so das Camphen des Valerianöls, $C_{20}H_{16}$ (s. S. 84).

Valerianaldehyd, syn. Valeral (S. 75).

Valerianöl, Baldrianöl, Baldrianwurzelöl, *Oleum valerianae aethereum*. Das ätherische Oel der Wurzel von *Valeriana officinalis*. Dieses Oel findet sich in der Baldrianwurzel und ist nach Thirault[1]) und nach Pierlot[2]) hier fertig gebildet; Hurault[3]) und Bouchardat hatten behauptet, dass es erst beim Uebergiessen der Wurzel mit Wasser sich bilde. Zur Darstellung des Oels wird die geschnittene Wurzel mit Wasser übergossen destillirt; das ätherische Oel geht mit den Wasserdämpfen über und sammelt sich auf der Oberfläche des Destillats. Die Ausbeute an Oel wechselt zwischen 4 und 12 Theilen von 1000 Theilen trockener Wurzel, in einzelnen Fällen wurden sogar 15 bis 18 Theile Oel erhalten. Die Ausbeute ist grösser bei Wurzeln von Bergen von trockenen sonnigen Standorten und aus leichtem warmen und trockenen Boden; Wurzeln aus Thälern von schattigen Standorten und aus schwerem kalten Boden geben viel weniger Oel. Auch die Wärme des Jahrgangs ist von wesentlichem Einfluss. Getrocknete und frische Wurzeln geben verhältnissmässig gleiche Mengen Oel.

Das Valerianöl ist blassgelb, zuweilen im frischen Zustand grünlich, nach Zeller wenn es aus nicht getrockneten Wurzeln destillirt wird, nach Pierlot wenn aus Wurzeln von waldigen trockenen Standorten dargestellt; es wird an der Luft bräunlich bis dunkelbraun, ist anfangs dünnflüssig und wird mit der Zeit dickflüssig zähe. Es zeigt einen intensiven Baldriangeruch, der mit dem Alter des Oels stärker und unangenehmer wird; es schmeckt gewürzhaft bitterlich brennend, reagirt sauer und röthet Lackmuspapier stark. Sein specifisches Gewicht ist im frischen Zustande 0,90 bis 0,93 (von einigen Beobachtern ist es zu 0,87 bis 89 gefunden); älteres Oel ist gewöhnlich 0,94 bis 0,96; das Oel wird bei — 15° C. dickflüssiger, bei — 20° C. sollen sich Krystalle ausscheiden, aber selbst bei — 40° C. wird das Oel nicht ganz

1) Journ. de pharm. [3.] T. XIX, p. 28. — 2) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVI, p. 291. — 3) Journ. de pharm. [3.] T. XII, p. 96.

fest. Das Valerianöl fängt gegen 200°C. an zu sieden. Der Siedpunkt steigt bis über 400°C. (s. unten).

Das Oel löst sich wenig in Wasser, es löst sich in gleichen Theilen Alkohol von 0,85 specif. Gewicht klar, und mischt sich dann mit mehr Alkohol ohne Trübung. Mit Salpetersäure geschüttelt färbt das Oel sich blau (nach Zeller zuerst dunkelpurpurroth, und erst nach einigen Stunden schneller in der Wärme blau); beim Erwärmen mit der Säure verwandelt das Oel sich in ein blaues Harz, das schwerer als Wasser und löslich in Aether ist, aber unlöslich in Alkohol wie in Kalilauge. Durch fortgesetztes Erhitzen mit Salpetersäure bildet sich Laurineen-Camphor (s. unten). Schwefelsäure (3 Vol. auf 1 Vol. Oel) färbt das Oel beim Schütteln zuerst rothbraun später wird es bläulichroth und dann dunkelviolett. Jod löst sich in Valerianöl unter schwacher Wärme-entwickelung. Das Oel wird durch chromsaures Kali und Schwefelsäure grünlich gefärbt; es verbindet sich nicht mit Kali oder Natron. Das Oel polarisirt links; eine Lösung von 7,480 Grm. Oel in Aether in einer 150^{mm} langen Röhre zeigte für weisses Licht ein Drehungsvermögen von — 15,5° (Wilhelmy).

Das Valerianöl ist ein Gemenge verschiedener Substanzen. Ettling stellte zuerst daraus ein sauerstofffreies Oel dar; nach Gerhardt[1]) und Cahours enthält es ein Camphen $C_{20}H_{16}$ (Borneen), ein sauerstoffhaltendes Oel (Valerol) und Valeriansäure, diese hauptsächlich als Oxydationsproduct des Valerols. Ausserdem enthält es ein Harz und einen camphorartigen Körper, welche beide Körper wohl auch erst durch Einfluss von Luft und Feuchtigkeit entstanden sein mögen. Nach Pierlot enthält das Valerianöl neben dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$ von ihm Valeren genannt und Valeriansäure noch ein Valerianöl-Stearopten (s. folgd. S.) Harz und Wasser, welche drei letzteren Körper gemengt das Valerol von Gerhardt sein sollen; nach Pierlot enthalten 100 Theile rohes Valerianöl etwa:

25 Thle. Camphen (Borneen, Valeren),
5 Thle. Valeriansäure,
18 Thle. Stearopten }
47 Thle. Harz } (oder 70 Thle. Valerol).
5 Thle. Wasser }

Bei der fractionirten Destillation des Valerianöls geht von 120° bis 200°C. ein gelbliches Oel über, welches fast alle Valeriansäure und das Camphen enthält; durch Waschen mit Kalilauge und Rectification oder durch Rectificiren über trockenes Kalihydrat wird das Camphen (Borneen von Gerhardt, Valeren von Pierlot) rein erhalten; es ist ein farbloses Oel vom Geruch des Terpentinöls, bei 160°C. siedend und ohne Rückstand verdampfend. Dieses Oel bildet nach Rochleder mit Salpetersäure Laurineencamphor $C_{20}H_{16}O_2$.

Bei weiterer Rectification des rohen Valerianöls wird nach Gerhardt ein sauerstoffhaltendes Oel (Valerol s. d. Art. S. 104) erhalten. Nach Pierlot geht bei der Rectification von rohem Valerianöl zwischen 200° und 300°C. ein flüssiges bouteillengrünes Oel über, welches von anhängender Valeriansäure sauer ist, sich an der Luft in ein grünes und durch Salpetersäure in ein blaues Harz verwandelt.

Bei fortgesetzter Destillation des rohen Oels geht endlich zwischen

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 275.

300^0 und 430^0 C. ein grünliches dickflüssiges Oel über, welches auch noch Spuren Valeriansäure enthält und durch Salpetersäure vollständig in Valerianharz verwandelt wird.

Werden die zwischen 200^0 und 430^0 C. übergehenden Theile des Valerianöls für sich mehrmals rectificirt, so geht zwischen 200^0 und 280^0 C. ein grünliches dünnflüssiges Oel über das Valerol von Gerhardt, welches bei der Rectification farblos wird, aber immer geringe Spuren Säuren enthält, wenn es nicht über Kalihydrat destillirt war. Während der Destillation des Valerols und beim weiteren Destilliren des Oels mit Kalihydrat setzt sich im Retortenhals Valerian-Stearopten $C_{24}H_{20}O_2$ als ein krystallinischer Körper ab, und zugleich geht etwas Wasser über; im Rückstand bleibt ein grünes Harz $C_{28}H_{20}O$ neben valeriansaurem Kali (Pierlot).

Die Angaben von Pierlot in Bezug auf die Eigenschaften der sauerstoffhaltenden Bestandtheile des Valerianöls bedürfen weiterer Bestätigung. *Fe.*

Valeriansäure[1]), Baldriansäure, Delphinsäure, Phocensäure, Butylcarbonsäure. Eine flüchtige einbasische Fettsäure, Formel: $C_{10}H_{10}O_4 = HO . C_{10}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}\right\} O_2$; $HO.(C_8H_9)C_2O_2.O$ nach Kolbe. Diese in die Reihe der einbasischen Säure $C_nH_nO_4$ gehörende Säure steht zum Amylalkohol in derselben Beziehung wie Essigsäure zum Aethylalkohol. Sie ward zuerst von Chevreul (1817) aus dem Delphinfett von *Delphinum Phocena*, daher Delphinsäure oder Phocensäure, dargestellt; Grote erhielt (1830) eine Säure aus dem ätherischen Oel der Baldrianwurzel, die er als Valeriansäure bezeichnete, und deren Identität mit der Delphinsäure besonders durch Trommsdorf und Ettling, so wie mit der durch Oxydation von Amylalkohol erhaltenen Säure durch Dumas und Stas festgestellt ward; die Untersuchung der letztgenannten Chemiker stellte besonders auch die Zusammensetzung der Valeriansäure und ihre Beziehung zum Amylalkohol fest.

Die Valeriansäure findet sich als Glycerid im Delphinfett (siehe Bd. II, 3. S. 388), in geringer Menge auch im Fischthran (Chevreul), wohl auch in anderen Thierfetten und in manchen thierischen Secreten; so findet sie sich im Fussschweiss des Menschen (Brendecke). Diese Säure findet sich mehrfach im Pflanzenreiche, so in der Wurzel von *Valeriana officinalis* sowohl in der frischen wie in der getrockneten (Grote), in geringer Menge im Kraut dieser Pflanze, ferner in den reifen Beeren (Chevreul) und der Rinde von *Viburnum Opulus* (Krämer. Moro), im Splint von *Sambucus nigra* (Krämer), in der

[1]) Literatur: Chevreul, Recherches sur les corps gras p. 99 et 209; Annales de chim. et de phys. [2.] T. VII, p. 264; T. XXIII, p. 22. — Trommsdorf und Ettling, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VI, S. 176. — Trommsdorf, Trommsd. neues Journ. Bd. XXIV, 1, S. 134; Bd. XXVI, 1, S. 1. — Grote, Brandes' Archiv Bd. XXXIII, S. 160; Bd. XXXVIII, S. 4. — Trautwein, Buchn. Repert. Bd. XCI, S. 28. — Dumas u. Stas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 128; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 145. — Meyer u. Zenner, Ebendas. Bd. LV, S. 317. — Moro, Ebendas. Bd. LV, S. 330. — Kraemer, Brandes' Archiv Bd. XL, S. 269; Bd. XLIII, S. 21. — Iljenko u. Laskowsky, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 78. — Winckler, Buchn. Repert. Bd. XXVII, S. 169; Bd. XLIV, S. 180; Bd. LXXVIII, S. 70.

Wurzel von *Angelica Archangelica* (Meyer und Zenner), und von *Athamanta oreoselinum* (Winckler). Der weniger flüchtige Theil des Oeles von *Anthemis nobilis* enthält Valeriansäure neben Angelicasäure (Gerhardt). Viele andere Pflanzenstoffe geben bei der Destillation mit Wasser Destillate, die den Geruch nach Valeriansäure zeigen, und entweder diese oder eine ähnliche flüchtige Säure enthalten; so verhalten sich die Blüthen von *Tanacetum vulgare*, von *Arnica montana* und von *Rosa centifolia* (Krämer), das Kraut von *Matricaria Parthenium* und von *Artemisia Absinthium* (Peretti); so verhält sich das sogenannte Lupulin (Personne [1]) und das Kraut von *Anthemis nobilis* (Wunder); auch das Destillat von *Asa foetida* mit Wasser enthält diese Säure (Hlasiwetz). Valeriansäure findet sich im rohen Bernsteinöl (Marsson) und im Theerwasser von der trockenen Destillation von Torf (Vohl).

Diese flüchtige Säure ist auch ein sehr häufiges Zersetzungsproduct organischer Körper. Sie bildet sich bei der Fäulniss von Mehl, von animalischem wie von vegetabilischem Caseïn und Fibrin (Iljenko. Brendecke. Sullivan), sie findet sich daher als Ammoniaksalz in altem Käse besonders im Limburger Käse (Iljenko und Laskowsky). Sie bildet sich ferner durch Fäulniss von Leucin (Hlasiwetz) von Safflor (Salvétat) und von Ochsengalle (Buchner). Valeriansäure entsteht ferner bei der Destillation von Leim, Fibrin, Albumin, Kleber und anderen Körpern mit Wasser und chromsaurem Kali oder Braunstein und Schwefelsäure (Schlieper, Guckelberger, Keller) sowie beim Schmelzen von Leucin oder Caseïn (Liebig) oder von Indigo (Gerhardt) und Lycopodium (Winckler) mit Kalihydrat; ferner bei der Oxydation von Leucin mit Uebermangansäure (Neubauer); durch Erhitzen von rohem *Asafoetida*-Oel mit Natron-Kalk (Hlasiwetz), durch Oxydation von Oelsäure oder von den flüchtigen durch trockene Destillation aus Rüböl erhaltenen Brenzölen mittelst Salpetersäure (Redtenbacher. Schneider).

Wie die Essigsäure durch Oxydation aus Weinalkohol bildet sich die Valeriansäure durch Oxydation aus Amylalkohol:

$$\underbrace{C_4\,H_6\,O_2}_{\text{Alkohol}} + 4\,O = \underbrace{C_4\,H_4\,O_4}_{\text{Essigsäure}} + 2\,HO$$

$$\underbrace{C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol}} + 4\,O = \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Valeriansäure}} + 2\,HO.$$

Die Valeriansäure bildet sich aus Amylalkohol durch Einwirkung von Sauerstoff bei Siedhitze oder bei Gegenwart von Platinschwamm; durch Erhitzen mit Chromsäure oder mit Braunstein und Schwefelsäure, durch Einwirkung von Salpetersäure oder schmelzendem Kalihydrat. Valeriansäure bildet sich auch durch Oxydation von Valeral (s. d. A.) mittelst Kalihydrat, sowie durch Spaltung des Valerols (Fittig).

Zur Darstellung von Valeriansäure benutzt man die Wurzel von *Valeriana officinalis* besonders von *V. minor*. Man übergiesst 20 Thle. kleingeschnittene trockene Wurzeln mit 100 Thln. Wasser, destillirt 30 Thle. ab, giesst auf den Rückstand nachmals 30 Thle. Wasser und destillirt die gleiche Menge ab, und verfährt in gleicher Weise zum dritten

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXVI, p. 241, 327; T. XXVII, p. 22; Pharm. Centralbl. 1854, S. 228.

Male oder überhaupt so lange das Destillat noch merkbar Säure enthält. Das wässrige Destillat wird von dem Oel getrennt, nach dem Neutralisiren mit Kalk oder Natron eingedampft, um trockenes valeriansaures Salz zu erhalten. Das bei der Destillation erhaltene Valerianöl enthält noch Valeriansäure beigemengt, welche sich durch Waschen mit Wasser und Kalkmilch oder kohlensaurem Natron oder kohlensaurer Magnesia erhalten lässt.

Es sind verschiedene andere Verfahrungsweisen vorgeschlagen; T. und H. Smith[1]) kochen die Wurzel wiederholt mit Wasser unter Zusatz von etwas kohlensaurem Natron aus und destilliren die Decocte nach Zusatz von hinreichend Schwefelsäure. Rabourdin[2]) nimmt an, dass die Säure in der Wurzel grösstentheils an Basen gebunden sei; er versetzt daher 100 Thle. Wurzel mit 300 Thln. Wasser und 2 Thln. Schwefelsäure, und destillirt dann. Nach Aschoff[3]) wird so nicht mehr Valeriansäure als ohne Zusatz von Schwefelsäure erhalten; das Destillat enthält aber etwas Ameisensäure und Essigsäure und scheint daher reicher an Säuren. Nach Wittstein ist ein Zusatz von Säure bei der Destillation der Wurzeln nicht nöthig, da diese so viel freie Aepfelsäure enthalten, dass der Rückstand nach dem Abdestilliren der Valeriansäure noch stark sauer reagirt.

Einige Chemiker nehmen an, dass die Valeriansäure sich besonders auch durch Oxydation aus dem ätherischen Oel der Wurzeln, namentlich aus dem Valerol des Oels (Gerhardt) bilde. Brun-Buisson[4]) setzt daher das aus Valerianwurzel mit Schwefelsäure und Wasser erhaltene Destillat vier Wochen der Luft aus. Lefort[5]) versetzt 100 Thle. Wurzel mit 500 Thln. Wasser 10 Thln. Schwefelsäure 6 Thln. chromsaurem Kali, und destillirt dann.

Thirault[6]) nimmt an, die Valerianwurzel enthalte Valeriansäurealdehyd; er setzt daher die Wurzel mit Wasser gemengt und mit etwas Kalilauge versetzt vier Wochen lang der Luft aus, und destillirt dann nach Zusatz von Schwefelsäure.

Die Behauptungen, dass nach der Einwirkung von Sauerstoff mehr Valeriansäure enthalten werde (das Doppelte und Dreifache) als ohne diese, ist aber von verschiedenen Seiten bestritten.

Als Nebenproduct kann die Valeriansäure aus der Angelicawurzel erhalten werden; sie bleibt bei der Darstellung der Angelicasäure daraus neben Essigsäure in der Mutterlauge (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1000); man sättigt diese mit kohlensaurem Baryt, zieht aus dem trockenen Rückstand mit Weingeist das essigsaure Salz und destillirt das zurülkbleibende Salzgemenge mit Schwefelsäure; wird das Destillat mit Ammoniak gesättigt und mit Silbersalz gefällt, so fällt zuerst valeriansaures Silber nieder.

Gewöhnlich wird die Valeriansäure aus Amylalkohol dargestellt, sie bildet sich durch Oxydation desselben aus:

$$C_{10}H_{12}O_2 + 4\,O = C_{10}H_{10}O_4 + 2\,HO.$$

Die Säure bildet sich daher durch längere Zeit (10 bis 12 Stunden) fortgesetztes Erhitzen von Fuselöl mit Kali-Kalk zuerst auf 170° C. allmälig aber bis zu 200° C. steigend, so lange sich noch Was-

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. II, p. 16. — [2]) Journ. de pharm. [3.] T. VI, p. 310. — [3]) Arch. d. Apoth. Vereins Bd. XLVIII, S. 274. — [4]) Journ. de pharm. [3.] T. IX, p. 97. — [5]) Ibid. T. X, p. 194. — [6]) Ibid. T. XII, p. 161.

serstoff entwickelt; das so erhaltene valeriansaure Salz wird nach Zusatz von Wasser und Säure destillirt. Zweckmässiger ist die Oxydation mit Chromsäure. Man bringt 5 Thle. doppelt-chromsaures Kali in Stücken mit 4 Thln. Wasser in eine tubulirte Retorte, und setzt dann tropfenweise ein erkaltetes Gemenge von 1 Thl. Fuselöl und 4 Thln. Schwefelsäure hinzu, und zwar so langsam, dass die Flüssigkeit sich nicht zu stark erwärmt (auf 1 Pfund Fuselöl braucht man 4 bis 6 Stunden); es werden nun 4 Thle. Flüssigkeit abdestillirt; zu dem Rückstand in der Retorte setzt man noch ein Gemenge von 4 Thln. Schwefelsäure und 6 Thln. Wasser und destillirt nochmals 6 Thle. Flüssigkeit. Das Destillat wird dann mit kohlensaurem Natron gesättigt, und nach Trennung des sich abscheidenden Oels (hauptsächlich valeriansaures Amyl) zur Trockne verdampft (Trautwein[1]).

Grüneberg übergiesst $2^3/_4$ Pfund rothes chromsaures Kali in einer Tubulatretorte mit $4^1/_2$ Pfd. heissem Wasser, setzt dann ein kaltes Gemenge von 1 Pfund Fuselöl und 4 Pfund Schwefelsäure mit 2 Pfund Wasser in langsamem Strahle zu, und destillirt so lange die überdestillirende Flüssigkeit sauer ist.

Nach anderen Angaben soll eine ziemlich gesättigte heisse wässerige Lösung von 2 Thln. saurem chromsauren Kali nach dem Erkalten allmälig mit 3 Thln. Schwefelsäure versetzt werden; die Mischung wird in eine tubulirte Retorte gebracht, welche mit einem Kühlapparat verbunden ist; man setzt allmälig reines Fuselöl zu, wobei durch die eintretende Reaction meistens hinreichend Wärme sich entwickelt, so dass die Destillation beginnt; andernfalls erhitzt man, und setzt zuweilen neue Mengen Fuselöl hinzu, bis alle Chromsäure reducirt ist.

Die Bildung der Valeriansäure lässt sich hier durch folgende Gleichung angeben:

$$\underbrace{3\,C_{10}H_{12}O_2}_{\text{Amylalkohol}} + 4\,(KO.2\,CrO_3) + 16\,(HO.SO_3) = \underbrace{3\,C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Valeriansäure}}$$

$$+ \underbrace{4\,(Cr_2O_3.3\,SO_3 + KO.SO_3)}_{\text{Chromalaun.}} + 22\,HO.$$

Ausser Valeriansäure bildet sich auch noch Valeral und valeriansaures Amyloxyd, welche neben etwas unzersetztem Amylalkohol überdestilliren und sich als specifisch leichter von der wässerigen Lösung der Valeriansäure abscheiden. Die schwerere Schicht wird mit Natroncarbonat gesättigt und abgedampft.

Das nach einer oder der andern Weise erhaltene trockene valeriansaure Salz wird in seinem gleichen Gewicht Wasser gelöst, in einer Retorte mit Schwefelsäure (auf 1 Thl. Natronsalz $^1/_2$ bis $^4/_5$ Thle. Säure) versetzt und destillirt; das Destillat besteht aus einer wässerigen Lösung von Valeriansäure mit darüber schwimmender öliger Schicht von Valeriansäuretrihydrat (s. unten). Aus diesem wird das Valeriansäuremonohydrat durch Rectification erhalten, wobei zuerst ein wässeriges Destillat als milchige Flüssigkeit später bei 175° C. das reine Hydrat als klare ölige Flüssigkeit übergeht.

Die Ausbeute an Valeriansäure wird sehr verschieden angegeben; nach Gerhardt giebt 1 Kilogrm. Baldrianwurzel mit Wasser allein destillirt etwa 2,5 Grm. Säure, nach Wittstein 5 bis 9 Grm.; Smith

[1]) Buchn. Repert. Bd. XCI, S. 28.

geben an, durch Auskochen mit Natron 1,4 Proc. Säure erhalten zu haben. Rabourdin giebt an, durch Destillation mit Schwefelsäure 1 Proc. Baldriansäure erhalten zu haben, und nach Lefort wurden durch Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure von 1000 Thln. Baldrianwurzel 18 Thle. krystallisirtes Zinkvaleraniat (7,5 Valeriansäurehydrat) dargestellt. Es ist wohl kein Zweifel, dass der Standort der Pflanze wesentlich auch auf die Menge der darin enthaltenen Valeriansäure von Einfluss ist.

100 Thle. Amylalkohol sollten 116 Thle. Valeriansäurehydrat geben, man erhält aber nur 50 bis 55 Thle., weil sich daneben valeriansaures Amyloxyd und andere Körper, namentlich wohl Oxydationsproducte bilden.

Chevreul stellte Valeriansäure aus Delphinöl dar, indem er die daraus abgeschiedenen Fettsäuren mit Wasser destillirte, die flüchtige Fettsäure mit Baryt sättigte, und aus dem Barytsalz dann die Valeriansäure abschied.

Das Valeriansäurehydrat ist ein farbloses dünnflüssiges Oel von starkem eigenthümlichen Geruch, dem Baldrianöl ähnlich zugleich etwas an Buttersäure oder faulen Käse erinnernd; sie schmeckt sauer brennend, und macht auf Zunge und Lippe einen weissen Fleck; mit Wasser verdünnt schmeckt die Säure weniger scharf und lässt einen süsslichen Nachgeschmack; sie hat ein specif. Gewicht von 0,937 bei 16° C. (Dumas und Stas); 0,9378 bei 19,6° und 0,9555 bei 0° (Kopp); 0,9558 bei 15° C. (Mendelejef). Die Ausdehnung zwischen 16,5° und 161° C. ist:

$$V = 1 + 0{,}0010476\,t - 0{,}00000024001\,t^2 + 0{,}0000000082466\,t^3.$$

Der Brechungsexponent ist 1,3952 (Delffs).

Die Valeriansäure wirkt nicht auf das polarisirte Licht (Erdmann). Die Säure löst sich in 30 Thln. Wasser von 12° C.; sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether mischen, sie löst sich reichlich in starker Essigsäure; sie lässt sich nach Trautwein mit Terpentinöl mischen, nach Trommsdorff weder damit noch mit Olivenöl (wohl nur wegen Wassergehalts). Das Valeriansäurehydrat bleibt noch bei — 15° C. flüssig und durchsichtig; auf Papier macht es Fettflecke, die an der Luft verschwinden; es siedet bei 175° C. (Dumas und Stas. Person); 175,8° C. bei 746mm (Kopp). Das specifische Gewicht des Dampfes bei hinreichend hoher Temperatur bestimmt ist 3,66, einer Verdichtung auf 4 Vol. entsprechend. An der Luft erhitzt brennt die Säure mit russender Flamme. Die latente Wärme ist für die Gewichtseinheit = 103,5; für 1 Atom = 660 (Person).

Die Valeriansäure löst Wasser auf, und bildet ein öliges Zweifach gewässertes Valeriansäurehydrat, das sogenannte Trihydrat: $HO . C_{10}H_9O_3 + 2HO$; dasselbe scheidet sich ab, wenn valeriansaure Salze bei Gegenwart von nicht zu viel Wasser durch Säuren zersetzt werden, oder wenn zu einer Lösung von Valeriansäure in Wasser Chlorcalcium oder ein ähnliches Salz oder syrupartige Phosphorsäure gesetzt wird. Das Trihydrat ist ölig wie das Monohydrat, hat aber ein höheres specifisches Gewicht (0,950 nach Trautwein) als dieses und einen niedrigeren Siedepunkt; beim Erhitzen geht zuerst Valeriansäure haltendes Wasser später Valeriansäurehydrat über.

Das Valeriansäurehydrat löst Phosphor, Camphor und einige Harze.

Verwandlungen der Valeriansäure.

1. Durch Hitze. Beim Durchleiten des Dampfes durch eine glühende Röhre zerfällt die Valeriansäure, es entstehen condensirbare Producte und Gase je nach der Temperatur verschieden und in veränderlichen Verhältnissen; das Gasgemenge enthält Kohlensäure, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ (namentlich ölbildendes Gas, Propylen und Butylen), zuweilen enthält das Gemenge auch Sumpfgas (Hofmann[1]). (Vergl. bei Valeriansaurer Kalk.)

2. Durch Elektrolyse. Die Valeriansäure leitet den galvanischen Strom schlecht; nach Lapschin und Tichanowitsch brachte ein Strom von 900 bis 950 Bunsen'schen Elementen noch keine Wirkung hervor. Mit Kali gesättigt wird die Valeriansäure jedoch in concentrirter Lösung leicht durch Elektrolyse zersetzt; leitet man durch die neutrale kalt gehaltene Lösung einen galvanischen Strom mittelst zweier Platinelektroden, so entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff am positiven Kohlensäure und Butylen, zugleich scheidet sich hier ein leichtes Oel ab, während einfach- und doppelt-kohlensaures Kali in Lösung bleiben. Die leichte ölige angenehm riechende Flüssigkeit ist valeriansaures Butyloxyd $C_8 H_9 O \,.\, C_{10} H_9 O_3$; mit alkoholischer Kalilösung gekocht giebt sie Butyl oder Valyl $C_8 H_9$ oder $C_{16} H_{18}$ (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 577). Nach Kolbe[2]) zerfällt die Valeriansäure bei der Elektrolyse zunächst unter Aufnahme von Sauerstoff in Butyl und Kohlensäure ($C_{10} H_{10} O_4 + O = C_8 H_9 + C_2 O_4 + HO$); das Butyl geht durch weitere Oxydation dann in Butylen und Wasser über ($C_8 H_9 + O = C_8 H_8 + HO$), oder giebt auch Butyloxyd ($C_8 H_9 O$), welches sich mit unzersetzter Valeriansäure verbindet.

3. Durch Sauerstoff. Die Valeriansäure soll sich nach Chevreul beim Stehen und Erhitzen in lufthaltenden Gefässen allmälig verändern, wohl nur wenn sie unrein ist.

4. Durch Salpetersäure. Selbst concentrirte und kochende Salpetersäure wirkt nur sehr langsam auf Valeriansäure ein; bei längere Zeit fortgesetztem Kochen bildet sich hauptsächlich Nitrovaleriansäure, welche beim Abdampfen zurückbleibt und aus der syrupdicken Lauge in dünnen Nadeln krystallisirt. Daneben bilden sich in geringer Menge noch andere Producte, die zum Theil verschieden sind je nachdem natürliche (aus Valerianwurzel) oder künstliche (aus Fuselöl dargestellte) Valeriansäure verwendet ward. Aus natürlicher Valeriansäure wird eine zerfliessliche Säure und eine stickstoffhaltende camphorartig riechende neutrale krystallinische Substanz erhalten; aus künstlicher Valeriansäure bildet sich ein stickstoffhaltendes camphorartig riechendes neutrales Oel.

Die Nitrovaleriansäure $HO \,.\, C_{10} H_8 (NO_4) O_3$ krystallisirt aus der sauren Lösung in dünnen Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser rhombische Tafeln bilden; sie lösen sich leichter in heissem als in kaltem Wasser, sie sublimiren schon bei 100° C., der Siedepunkt aber liegt viel höher. Die Nitrovaleriansäure giebt in dünnen Prismen krystallisirendes leichtlösliches Bleioxydsalz; das Eisenoxyd-

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. III, p. 121; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 161. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 257; Pharm. Centralbl. 1849, S. 325.

salz ist unlöslich und dem bernsteinsauren Eisenoxyd ähnlich; das Barytsalz und Kalksalz sind leicht in Wasser löslich; letzteres krystallisirt in Nadeln; das nitrovaleriansaure Silberoxyd, $AgO . C_{10}H_8 (NO_4) O_3$, krystallisirt aus siedendem Wasser in feinen Prismen (Dessaignes[1]). Nach Dessaignes ist die als Nitrovaleriansäure bezeichnete Säure vielleicht Nitroangelicasäure $C_{10} H_7 (NO_4) O_4$.

5. Durch Uebermangansäure. In alkalischer Lösung zerfällt die Valeriansäure durch Uebermangansäure in Kohlensäure, Oxalsäure, Buttersäure und andere niedrigere Säuren der Reihe $C_n H_n O_4$, und eine flüchtige feste Säure vielleicht Angelicasäure (Neubauer[2]).

Nach Phipson[3]) giebt Valeriansäure bei der Oxydation durch Uebermangansäure in alkalischer Lösung Bernsteinsäure und Valerian-Essigsäure.

6. Durch Schwefelsäure. Die Valeriansäure löst sich unter Wärmeentwickelung in concentrirter Schwefelsäure; wahrscheinlich bildet sich hierbei eine gepaarte Säure.

7. Durch Chlor. Bei Einwirkung von Chlorgas auf Valeriansäure bilden sich Substitutionsproducte, von denen zwei näher untersucht sind, die Trichlorvaleriansäure und die Tetrachlorvaleriansäure (s. S. 92).

8. Brom mischt sich in jedem Verhältniss mit Valeriansäure. Es bildet sich zuerst Monobromvaleriansäure (s. unten). Bei 140° C. bildet sich eine bromirte Säure, die zwischen 226° und 230° C. ohne bemerkbare Zersetzung siedet (Cahours).

Jod löst sich mit Leichtigkeit in Valeriansäure auf; beide Körper zeigen aber keine Einwirkung auf einander.

9. Durch Phosphorchloride. Wird Valeriansäure mit Base gesättigt mit Phosphorperchlorid oder Phosphoroxychlorid behandelt, so bildet sich Valerylchlorür (s. S. 93) oder Valeriansäureanhydrid (s. S. 93).

10. Durch Phosphorpersulfid. Beim Erhitzen von Phosphorsulfid (PS_5) mit Valeriansäurehydrat bildet sich Thiovalerylsäure, wahrscheinlich $C_{10}H_{10}O_2 S_2$, eine höchst unangenehm riechende Flüssigkeit (Ulrich[4]).

Abkömmlinge der Valeriansäure.

Monobromvaleriansäure.

Diese Säure bildet sich bei Einwirkung von Brom auf Valeriansäure; Borodine[5]) hat sie durch Einwirknng von reinem Brom auf valeriansaures Silber dargestellt. Man schüttelt durch Schwefelsäure entwässertes Brom mit trockenem Silbersalz in einem Stöpselglas; behandelt mit Aether und schüttelt die ätherische Lösung mit Quecksilber um alles freie Brom fortzunehmen; die Lösung giebt beim Abdampfen Monobromvaleriansäure, die in wässerigem kohlensauren Natron gelöst und durch fractionirte Fällung mit Salzsäure rein erhalten wird.

[1]) Compt. rend. T. XXXIII, p, 164; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 374; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 60. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 59; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 369. — [3]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. XV, p. 141; Chem. Centralbl. 1862, S. 877. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 281; Pharm. Centralbl. 1859, S. 552. — [5]) Bullet. de la soc. chim. de Paris 1861, p. 252; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 121.

Die Monobromvaleriansäure ist ein farbloses schweres Oel von stechendem Geruch; sie zersetzt sich beim Sieden unter Entwickelung von Bromwasserstoff und Abscheidung von Kohle; das Destillat enthält Valeriansäure und wie es scheint Valeral.

Die Bromvaleriansäure scheidet die Valeriansäure aus ihren Salzen ab; ihre Verbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich und nicht krystallisirbar. Das Silbersalz ist weiss und unlöslich, zersetzt sich aber sehr rasch.

Trichlorvaleriansäure.

Chlorvalerisinsäure, Trichlorbaldriansäure. Von Dumas und Stas (1840) dargestellt. Formel: $C_{10}H_7Cl_3O_4$ oder $HO . C_{10}H_6Cl_3O_3$. Man stellt diese Säure dar durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Valeriansäurehydrat im Dunkeln; dabei wird die Säure zuerst abgekühlt, später wenn die Reaction weniger heftig und langsamer ist, wird etwas, zuletzt auf 50° bis 60° C. erwärmt, und die Behandlung mit Chlorgas fortgesetzt so lange sich noch Salzsäure entwickelt; darauf leitet man durch das Product längere Zeit Kohlensäure, um alles freie Chlor und die Salzsäure auszutreiben.

Die Trichlorvaleriansäure ist ein durchsichtiges bei gewöhnlicher Temperatur nicht sehr flüssiges Oel; bei — 18° C. ist es sehr dickflüssig, bei 30° C. dagegen ganz dünnflüssig; es ist geruchlos, schmeckt brennend und scharf, ist schwerer als Wasser; bei 110° bis 120° C. wird es zersetzt unter Entwickelung von viel Salzsäure. Die Trichlorvaleriansäure mit Wasser zusammengebracht, bildet damit eine sehr flüssige in Wasser zu Boden sinkende Verbindung. Die Säure löst sich in wässerigen Alkalien, Säuren scheiden sie aus dieser Lösung wieder unzersetzt ab. Die wässerige Lösung der Säure giebt mit salpetersaurem Silber einen in Salpetersäure löslichen Niederschlag.

Tetrachlorvaleriansäure.

Chlorvalerosinsäure, Quadrichlorbaldriansäure. Formel: $C_{10}H_6Cl_4O_4$ oder $HO . C_{10}H_5Cl_4O_3$. Von Dumas und Stas (1840) dargestellt. Diese Säure bildet sich bei längerer Einwirkung von trockenem Chlorgas im Ueberschuss auf Valeriansäure unter Einfluss des Sonnenlichts, zuletzt in der Wärme bei etwa 60° C.; durch Einleiten von trockener Kohlensäure entfernt man das überschüssige Chlor und die Salzsäure.

Die Tetrachlorvaleriansäure ist ein farbloses und geruchloses halbflüssiges Oel von scharfem brennenden und bittern Geschmack, das bei — 15° C. nicht erstarrt, schwerer als Wasser und nicht flüchtig ist; über 150° C. erhitzt wird es zersetzt. Die Säure verbindet sich mit 2 Aeq. Wasser zu einem öligen Trihydrate: $C_{10}H_6Cl_4O_4 + 2HO$; in mehr Wasser löst sie sich auf. Sie löst sich auch leicht in Weingeist und Aether. Diese Lösungen enthalten nach einiger Zeit freie Salzsäure; auch durch Behandeln mit Kali oder Natron zerfällt die Säure leicht unter Bildung von Chloralkalimetall und einer braunen Substanz. Ammoniak wirkt nicht zersetzend auf die Säure ein.

Die Tetrachlorvaleriansäure zersetzt die kohlensauren Salze unter Entwickelung von Kohlensäure. Die tetrachlorvaleriansauren Alkalien lösen sich leicht in Wasser und sckmecken sehr scharf und bitter. Die

übrigen Basen geben mit der Säure schwerlösliche oder unlösliche Salze.

Tetrachlorvaleriansaures Silberoxyd, $AgO.C_{10}H_5Cl_4O_3$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes erhalten; das Salz ist weiss, löst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure; aus diesen Lösungen scheidet sich im Licht Chlorsilber ab. Das trockene Salz zersetzt sich langsam auch im Dunkeln; es bildet sich Chlorsilber und eine das Papier fleckende Substanz [1]) vielleicht Trichloroxyvaleriansäure $C_{10}H_7Cl_3O_6$.

Valerylbromür.

Bromvaleryl, Valeroxylbromid. Zersetzungsproduct der Valeriansäure. Formel: $C_{10}H_9O_2.Br$. Dieser Körper ist von Béchamp durch Einwirkung von Phosphorbromid (PBr_3) auf Valeriansäure dargestellt in ähnlicher Weise wie das Valerylchlorür. Es siedet bei 143° C. (sonstige Eigenschaften sind nicht angegeben).

Valerylchlorür.

Chlorvaleryl, Valeroxylchlorid. Zersetzungsproduct von valeriansaurem Salz mit Phosphoroxychlorid, oder von freier Valeriansäure mit Phosphorchlorid. Formel: $C_{10}H_9O_2.Cl$. Zur Darstellung dieser Körper setzt man Phosphoroxychlorid ganz allmälig zu trockenem valeriansauren Natron, worauf das Valerylchlorid abdestillirt wird. Zur Reinigung von etwas Phosphoroxychlorid wird es über wenig trockenem valeriansauren Natron rectificirt (Moldenhauer [2]). Oder man erwärmt ein Gemenge von 2 Aeq. Valeriansäurehydrat mit 1 Aeq. Phosphorchlorid (PCl_3) anfangs auf 80° C. zuletzt auf 100° C., so lange noch Salzsäuregas entweicht; das Valerylchlorid wird dann abdestillirt und zur Reinigung rectificirt (Béchamp). Die Bildung des Chlorids geben die folgenden Gleichungen:

$$3\,(NaO.C_{10}H_9O_3) + PO_2Cl_3 = 3\,(C_{10}H_9O_2Cl) + 3\,NaO.PO_5$$
$$2\,C_{10}H_{10}O_4 + PCl_3 = 2\,C_{10}H_9O_2Cl + HPO_4 + HCl.$$

Das Valerylchlorid ist ein farbloses leicht bewegliches an der Luft rauchendes Liquidum, es hat ein specif. Gewicht von 1,005 bei 6° C. und siedet zwischen 115° und 120° C. Durch Wasser wird es leicht zersetzt in Sälzsäure und Valeriansäure.

Valeryljodür.

Jodvaleryl, Valeroxyljodid. Product der Einwirkung von Jodphosphor auf valeriansaures Salz. Formel: $C_{10}H_9O_2.I$. Von Cahours [3]) dargestellt. Die durch Destillation von Jodphosphor mit wasserfreiem valeriansauren Salz erhaltene bräunliche Flüssigkeit wird mit Quecksilber geschüttelt und dann rectificirt. Es ist eine schwere fast farblose Flüssigkeit, die bei 168° C. siedet und durch Wasser oder Alkohol schnell zersetzt wird. *Fe.*

Valeriansäureanhydrid, wasserfreie Valeriansäure, wasserfreie Baldriansäure, valeriansaures Vale-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 136; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 150. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 102. — [3]) Compt. rend. T. 44, p. 1252; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 104, S. 111.

ryloxyd, *Valérate de valéryle, valérate valérique.* Von Chiozza[1]) (1852) zuerst dargestellt. Formel: $C_{10}H_9O_3$ oder $C_{20}H_{18}O_6$; nach typischer Bezeichnung $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_{10}H_9O_2\end{matrix}\right\} O_2$. Zur Darstellung der wasserfreien Säure übergiesst man 6 At. vollkommen trockenes valeriansaures Kali mit 1 At. Phosphoroxychlorid in einem Kolben; es tritt sogleich eine heftige Reaction ein, nach Beendigung derselben wird die Masse mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Alkali abgewaschen und dann mit reinem alkoholfreien Aether ausgezogen; die Lösung wird mit Chlorcalcium geschüttelt, beim Abdampfen des Aethers bleibt dann das Anhydrid der Valeriansäure zurück.

Wenn bei der Zersetzung des valeriansauren Alkalis etwas mehr als die berechnete Menge Phosphoroxychlorid genommen wird, so dass alles valeriansaure Salz zersetzt ist, so kann man das Anhydrid auch durch Destillation von dem phosphorsauren Salz trennen. Man muss jedoch das Destillat noch mit kohlensaurem Wasser waschen und in Aether lösen, um es rein zu haben.

Das Valeriansäureanhydrid ist ein farbloses ziemlich bewegliches mit Wasser sich nicht mischendes Oel, welches frisch dargestellt einen schwachen apfelähnlichen nicht unangenehmen Geruch hat; zwischen den Fingern gerieben zeigt es nach kurzer Zeit den widrigen Geruch der Valeriansäure. Sein specif. Gewicht bei 15° C. ist = 0,934. Der Dampf des Anhydrids reizt zum Husten und greift die Augen an. Es siedet constant bei 215° C.; beim Destilliren bleibt jedes Mal ein kleiner gefärbter Rückstand. Das specifische Gewicht des Dampfes ist 6,23.

Das Valeriansäureanhydrid nimmt an der Luft langsam Feuchtigkeit auf, und geht dadurch in Valeriansäurehydrat über; heisses Wasser bewirkt die gleiche Umsetzung rascher als kaltes; Alkalien wandeln das Anhydrid in der Hitze augenblicklich in valeriansaures Salz um. Wird Valeriansäureanhydrid mit wenig Kalihydrat gelinde erwärmt, so findet eine heftige Reaction statt, in Folge welcher sich neben valeriansaurem Salz auch freie Valeriansäure bildet:

$$\underbrace{C_{20}H_{18}O_6}_{\text{Valerians. Anhydrid}} + KO.HO = \underbrace{KO.C_{10}H_9O_3}_{\text{Valerians. Kali}} + \underbrace{C_{10}H_{10}O_4}_{\text{Valerians. Hydrat.}}$$

Mit Alkohol bildet das Valeriansäureanhydrid leicht Valeriansäure-Aethyl; beim Reinigen des Anhydrids mit Aether darf dieser daher keinen Alkohol enthalten.

Durch Anilin geht das Anhydrid rasch in Valeranilid (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1075), durch Ammoniak in Valeramid über.

Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf valeriansaures Kali entsteht ein Doppelsäureanhydrid: Benzoësäure-Valeriansäureanhydrid (s. unter Benzoësäureanhydrid, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 844).

Aehnlich lassen sich auch noch andere Doppelsäureanhydride darstellen. *Fe.*

[1]) Compt. rend. T. XXXV, p. 868; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 196; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 106.

Valeriansaure Salze, **Baldriansaure Salze, Valerianate**, *Valérates*. Die Valeriansäure ist eine einbasische Säure, sie bildet neutrale Salze $RO . C_{10}H_9O_3$ oder $\left.\begin{matrix} C_{10}H_9O_2 \\ R \end{matrix}\right\} O_2$; selten saure oder basische Salze. Die Salze sind zum Theil von Chevreul schon dargestellt, hauptsächlich von Grote[1]) und Trommsdorff[2]); manche sind von Dumas und Stas[3]) einige von L. L. Bonaparte[4]) und von Wittstein[5]) untersucht. Die valeriansauren Salze werden durch Sättigen der Base oder der kohlensauren Salze mit Valeriansäure erhalten. Sie fühlen sich fettig an, sind im trockenen Zustande geruchlos, feucht riechen sie nach Valeriansäure, besonders in der Wärme, sie schmecken süsslich hintennach etwas stechend; sie lösen sich meistens in Wasser, einige auch in Weingeist; während des Lösens zeigen viele Salze ein Rotiren auf der Oberfläche des Wassers. Die valeriansauren Salze geben bei der trockenen Destillation namentlich Valeron und Valeren. Bei der trockenen Destillation eines Gemenges von valeriansaurem und ameisensaurem Salz entsteht Valeraldehyd (s. S. 81), bei Anwendung von valeriansaurem und essigsaurem Alkali wird Methyl-Valeraldehyd (s. S. 78) erhalten. Bei der Elektrolyse zerfallen die löslichen Salze unter Bildung von Kohlensäure, Butylen und valeriansaurem Butyloxyd (s. S. 90).

Die Mineralsäuren, so wie auch viele organische Säuren Essigsäure, Weinsäure, Citronsäure, Aepfelsäure u. a. zersetzen die Salze unter Abscheidung von Valeriansäurehydrat. Buttersäure zersetzt die Salze nicht, während buttersaure Salze mit Valeriansäure erhitzt freie Buttersäure geben. Hierauf beruht die Trennung von Buttersäure und Valeriansäure durch theilweise Sättigung mit Kali, wobei sich zunächst nur valeriansaures Salz bildet. Wird ein Gemenge von Essigsäure und Valeriansäure mit etwas Kali versetzt, erhitzt, so bleibt zunächst saures essigsaures Kali zurück (Liebig). Die Valeriansäure unterscheidet sich von der in manchen Beziehungen ähnlichen Buttersäure auch durch das Verhalten des Kupfersalzes (s. d.).

Valeriansaures Aethyloxyd, Valeriansäureäther, Baldrian-Vinester: $C_4H_5O \,.\, C_{10}H_9O_3$. Zur Darstellung des Aethers destillirt man ein Gemenge von 8 Thln. valeriansaurem Natron mit 10 Thln. 88procentigem Weingeist und 5 Thln. Schwefelsäure; das Destillat wird mit Wasser versetzt, der abgeschiedene Aether mit sehr verdünntem kohlensauren Natron zuletzt mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und nach dem Abgiessen rectificirt, wobei das bei 133°C. Uebergehende für sich aufgefangen wird (Kopp). Der Aether wird auch durch Auflösen von Valeriansäure in 2 Thln. starkem Alkohol, Versetzen der Lösung mit 1 Thl. Schwefelsäure und gelindes Erwärmen erhalten; auf Zusatz von Wasser scheidet sich Valeriansäureäther ab, der dann wie angegeben gereinigt wird.

Das valeriansaure Aethyloxyd ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem Geruch nach Obst und Baldrian von 0,866 specif.

[1]) Brandes' Arch. Bd. XXXIII. S. 160; Bd. XXXVIII, S. 4. — [2]) Neues Trommsd. Journ. Bd. XXIV, I, S. 134; Bd. XXVI, I, S. 1; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. VI, S. 176. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 128. — [4]) Journ. de chim. médic T. XVIII, p. 616; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 302. — [5]) Buchner's Repert. Bd. LXXXVII, S. 289; Neues Buchner's Repert. Bd. I, S. 37 und 189; Pharm. Centralbl. 1848. S. 732; 1849. S. 221.

Gewicht bei 18°C. (Kopp), 0,894 bei 13°C. (Otto); der Brechungsexponent ist 1,3904 (Delffs); er ist wenig in Wasser, leicht in Weingeist löslich; er siedet bei 133°C. (Otto. Kopp. Berthelot); bei 131°C. (Delffs). Durch concentrirtes Ammoniak wird der Aether langsam zersetzt unter Bildung von Valeramid.

Valeriansaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{10}H_9O_3$. Das Ammoniaksalz verliert in der Wärme sehr leicht Ammoniak. Sättigt man reines Valeriansäurehydrat trocken mit Ammoniakgas, so gesteht die Masse zu feinen federartigen Krystallen (Crew[1]), die gelinde erwärmt Ammoniak verlieren, dann schwach sauer reagiren, und nun bei 31°C. ohne Entwickelung von Ammoniak schmelzen, dabei weisse Nebel verbreiten, die sich beim Hinzubringen von Ammoniakgas krystallinisch verdichten.

Wird eine wässerige Lösung von Valeriansäure in Ammoniak abgedampft, so bleibt ein saurer Syrup, der beim Uebersättigen mit Ammoniak zu weissen strahlig vereinigten Nadeln erstarrt, die nach Valeriansäure riechen, süsslich schmecken, leicht schmelzen, und bei höherer Temperatur sich verflüchtigen.

Das valeriansaure Ammoniak löst sich leicht in Wasser oder Weingeist, mit wasserfreier Phosphorsäure oder Kalk erhitzt giebt es Valeronitril (s. d. Art.). Dieses Salz bildet sich beim Faulen organischer Körper, es macht oft einen Bestandtheil der Käse aus (s. unter Valeriansäure S. 86).

Valeriansaures Amyloxyd, Baldriansäureamyläther: $C_{10}H_{11}O . C_{10}H_9O_3$, Baldrian-Mylester. Dieser Aether bildet sich immer auch bei der Darstellung der freien Valeriansäure aus Fuselöl mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, und ist in der hier abgeschiedenen ölartigen Flüssigkeit enthalten. Zur Darstellung des Aethers setzt man die erkaltete Mischung von 1 Thl. Amylalkohol mit 1 Thl. Schwefelsäurehydrat zu $1^1/_4$ Thl. öliger Valeriansäure oder zu $1^1/_2$ Thl. trockenem valeriansauren Natron; man erwärmt einige Minuten nur schwach im Wasserbade, versetzt dann mit Wasser, und reinigt das abgeschiedene valeriansaure Amyloxyd durch Waschen mit kohlensaurem Natron und dann mit Wasser, Trocknen über Chlorcalcium und Rectificiren. Das valeriansaure Amyl ist eine ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem obstartigen Geruch von 0,8645 specif. Gewicht bei 17°C., oder 0,8793 bei 0°C.; die Ausdehnung beträgt zwischen 8° und 175°C.:

$$V = 1 + 0{,}0010317\,t + 0{,}000000083254\,t^2 + 0{,}0000000076898\,t^3.$$

Der Aether siedet bei 187° bis 188°C. (Kopp), 196°C. (Balard), das specif. Gewicht des Dampfes ist 6,1 gefunden. Eine Auflösung dieses Aethers in 6 bis 8 Thln. Weingeist (s. Aepfelöl 2. Aufl. Bd. I, S. 172) zeigt auffallend den Geruch nach Aepfeln und wird daher zum Aromatisiren von Zucker u. dgl. gebraucht; es ist wesentlich, dass der hierzu verwendete Aether rein ist namentlich frei von freier Valeriansäure.

Valeriansaurer Baryt: $BaO . C_{10}H_9O_3 + 2 HO$. Dieses Salz wird durch Sättigen von Barytwasser mit Valeriansäure und freiwilliges Verdunsten in durchsichtigen glänzenden leicht zerreiblichen Krystallen erhalten; sie knirschen zwischen den Zähnen, haben einen warmen süsslichen und baldrianartigen Geschmack; sie lösen sich bei 15°C.

[1]) Chem. News. T. II, p. 316.

in 2 Thln. und bei 20° C. in 1 Thl. Wasser und zeigen dabei das Rotiren in besonders hohem Grade. Sie lösen sich schwierig in Alkohol. Die Krystalle sind in der Kälte luftbeständig; sie verlieren bei 25° C. an der Luft 2 bis $2\frac{1}{2}$ Proc. Wasser; der Rest (etwa 7 Proc.) geht erst in der Wärme fort. Die wässerige Lösung des Barytsalzes setzt an der Luft kohlensauren Baryt ab, und nimmt dann den Geruch des Roqueforter-Käses an.

Das trockene Barytsalz zersetzt sich erst über 250° C.; die Zersetzung wird aber nur bei dunkler Rothglühhitze vollständig; es entwickelt sich hierbei ein gleichmässiger Strom eines mit heller Flamme brennenden Gases (wahrscheinlich hauptsächlich Butylen); man erhält ein gelbliches starkriechendes Destillat, hauptsächlich Valeral etwas Valeron enthaltend; im Rückstand bleibt kohlensaurer Baryt gemengt mit wenig Kohle.

Valeriansaure Beryllerde. Die Lösung der kohlensauren Beryllerde in wässeriger Valeriansäure giebt beim Abdampfen eine luftbeständige gummiartige Masse von süsslichem Geschmack.

Valeriansaures Bleioxyd: $PbO . C_{10}H_9O_3$. Valeriansäure scheidet aus der Lösung von essigsaurem Blei das valeriansaure Salz als eine ölige weisse Masse ab. Durch Sättigen von wässeriger Valeriansäure mit reinem oder kohlensaurem Bleioxyd und Abdampfen wird das Salz beim raschen Verdampfen als eine terpentinartige fadenziehende Masse erhalten, beim langsamen Verdampfen an der Luft oder im Vacuum in glänzenden Blättchen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, hat einen süsslichen schrumpfenden Geschmack; die Krystalle sind leicht schmelzbar.

2. Basisches Salz: $3PbO . C_8H_9O_3$. Valeriansäure erhitzt sich mit überschüssiger Bleiglätte zusammengebracht; durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Verdampfen des Filtrats im Vacuum über Schwefelsäure wird das basische Salz in glänzenden Nadeln erhalten, die zu halbkugelförmigen Massen vereinigt sind; sie sind wenig löslich im Wasser und unschmelzbar.

Valeriansaures Eisenoxyd. Ein neutrales Eisenoxydvalerianat ist noch nicht dargestellt.

Ein basisches Salz wird durch Fällen von Eisenchlorid mit valeriansaurem Natron, Auswaschen des Niederschlags mit wenig Wasser und Trocknen bei 20° C. erhalten. Dieses Salz ist wahrscheinlich Zweidrittel-saures Salz $Fe_2O_3 . 2\,C_{10}H_9O_3 + 2\,HO$ wenigstens der Hauptmasse nach; es enthält zuweilen auch wohl etwas neutrales Salz beigemengt, je nach der Temperatur beim Fällen und Trocknen und nach dem längern oder kürzern Auswaschen in wechselnder Menge. Wittstein fand die Zusammensetzung entsprechend der Formel: $3\,Fe_2O_3 . 7\,C_{10}H_9O_3 + 2\,HO$, und Rieckher: $4\,Fe_2O_3 . 9\,C_{10}H_9O_3$; ersteres entspricht $(Fe_2O_3 . 3\,C_{10}H_9O_3) + 2\,(Fe_2O_3 . 2\,C_{10}H_9O_3 + HO)$; letzteres der Formel $(Fe_2O_3 . 3\,C_{10}H_9O_3) + 3\,(Fe_2O_3 . 2\,C_{10}H_9O_3)$; beides wären also Gemenge von neutralem und basischem Salz. Das Salz bildet nach dem Trocknen ein dunkelziegelrothes amorphes Pulver, welches schwach nach Valeriansäure riecht und schmeckt; es ist unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure; kochendes Wasser entzieht ihm alle Säure Eisenoxydhydrat zurücklassend. Wird das Salz rasch erhitzt, so schmilzt es und entwickelt Säuredämpfe, langsam erhitzt verliert es alle Säure ohne zuerst zu schmelzen (Wittstein).

Bayerische Staatsbibliothek München

Valeriansaures Eisenoxydul. Eisen löst sich unter Wasserstoffentwickelung in wässeriger Valeriansäure; bleibt die Lösung an der Luft stehen, so färbt sie sich roth und auf Zusatz von Wasser fällt Eisenoxydsalz nieder, während Eisenoxydulsalz gelöst bleibt.

Valeriansaures Kadmiumoxyd. Die wässerige Valeriansäure löst kohlensaures Kadmium; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich das Salz in fettglänzenden der Boraxsäure ähnlichen Blättchen ab, die in Wasser und Weingeist löslich sind (Bonaparte).

Valeriansaures Kali: $KO . C_{10}H_9O_3$. Die mit etwas Valeriansäure übersättigte Lösung von kohlensaurem Kali gesteht beim Abdampfen zu einer kleisterartigen Masse und giebt beim weitern Abdampfen eine amorphe weisse Salzmasse. Das Salz schmeckt stechend später aber süsslich, reagirt basisch, ist zerfliesslich und löst sich leicht in Wasser und in starkem Alkohol, bei 20° C. in weniger als 3,9 Thln. absolutem Weingeist.

Das valeriansaure Kali schmilzt bei 140° C. unter Wasserverlust, bei stärkerer Hitze wird es zersetzt unter Entwickelung brennbarer Gase. Mit Arsenik destillirt giebt es ein öliges gelbliches schweres stark nach Zwiebeln riechendes Destillat, wahrscheinlich das Kakodyl der Valeriansäure enthaltend, es raucht an der Luft stark ohne sich zu entzünden, ist löslich in Wasser. In einem schlecht verschlossenen Gefäss aufbewahrt verwandelt das Oel sich in grosse farblose und geruchlose glänzende Krystalle, die in Wasser löslich sind und durch Silberoxyd zersetzt werden (Gibbs[1]).

Valeriansaurer Kalk: $CaO . C_{10}H_9O_3 + HO$. Durch langsames Abdampfen der mit kohlensaurem Kalk gesättigten wässerigen Valeriansäure erhält man das Salz in zu Sternen vereinigten Säulen und Nadeln, die süsslich schmecken, leicht in Wasser und auch in Branntwein löslich sind, in absolutem Alkohol sich aber schwer lösen; sie werden bei 140° C. weich, und schmelzen bei 150° C. unter Schwärzung und Zersetzung.

Durch trockene Destillation von valeriansaurem Kalk mit $^1/_6$ Kalk versetzt, wird Valeron und Valeral (s. d. Art.) erhalten (Ebersbach).

Valeriansaures Kobaltoxydul. Beim Abdampfen der Lösung von kohlensaurem Kobaltoxydul in wässeriger Valeriansäure bedeckt die Flüssigkeit sich mit einer rothen Haut und trocknet zu einer violettrothen durchscheinenden Masse ein. Aus der syrupdicken Lösung des Salzes scheiden sich beim Stehen in der Kälte violettrothe durchsichtige Säulen ab von süsslichem Geschmack, die luftbeständig und leicht in Wasser oder Weingeist löslich sind.

Valeriansaures Kupferoyd. Kupfer oxydirt sich in Berührung mit Valeriansäure leicht an der Luft, kohlensaures Kupferoxyd giebt mit wässeriger Valeriansäure eine blaugrüne Lösung, aus welcher beim Verdampfen sich das Salz $CuO . C_{10}H_9O_3 + HO$ in grünen monoklinometrischen Säulen, häufig Zwillinge mit der Zusammensetzungsfläche 0P abscheidet[2]), die Krystalle sind luftbeständig, in Wasser und Alkohol löslich.

Wird concentrirte Valeriansäure zu wässerigem essigsauren Kupfer-

[1]) Sillim. Am. Journ. [2.] T. XV, p. 118; Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXXVI, S. 222. — [2]) Alth und Schabus, Bestimmung der Krystallgestalten. Wien 1855.

Bayerische Staatsbibliothek München

oxyd gesetzt, so scheiden sich erst beim Schütteln nach einiger Zeit grünliche Oeltropfen ab von wasserfreiem valeriansauren Kupferoxyd, die sich zum Theil an den Wandungen des Gefässes wie Fett anhängen; nach 5 bis 20 Minuten verwandeln diese Oeltropfen sich in grünlich blaues Krystallmehl von wasserhaltendem valeriansauren Salz. Nach Larocque und Huraut[1]) unterscheidet dieses Verhalten die Valeriansäure von der Buttersäure, welche zu überschüssigem essigsauren Kupfer gesetzt sogleich einen krystallinischen Niederschlag erzeugt.

Valeriansaures Lithion, $LiO . C_{10}H_9O_3 + HO$, krystallisirt aus der syrupdicken Lösung in kugeligwarzenförmigen Massen.

Valeriansaure Magnesia. Dieses Salz wird beim raschen Verdampfen der Lösung in Salzrinden, beim langsamen Verdunsten in durchsichtigen zu Büscheln vereinigten Säulen erhalten. Die Krystalle lösen sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in Alkohol; sie verwittern nur in trockener warmer Luft, sie werden bei 140 C. weich und verlieren dann allmälig ihre Säure unter Schwärzung.

Valeriansaures Manganoxydul. Die Lösung von Manganoxydulcarbonat in wässeriger Valeriansäure giebt beim freiwilligen Verdunsten stark glänzende fettig anzufühlende rhombische Tafeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Valeriansaures Methyloxyd, Baldriansäureholzäther, Baldrianformester: $C_2H_3O . C_{10}H_9O_3$. Man erhält diese Verbindung durch Destillation von 4 Thln. valeriansaurem Natron mit 3 Thln. Schwefelsäure und 4 Thln. Holzgeist unter einmaliger Cohobation; das Destillat wird mit Kalkmilch versetzt, nach dem Abnehmen über Chlorcalcium getrocknet, und nach dem Abgiessen rectificirt, wobei zwischen 114° und 115°C. der reine Valeriansäure-Methyläther übergeht.

Dieser Holzgeistäther bildet eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem gewürzhaften Geruch an Holzgeist und Baldrian erinnernd; das specif. Gewicht ist 0,8869 bei 15° C., 0,9015 bei 0° C.; die Ausdehnung beträgt zwischen 5° und 104° C.

$$V = 1 + 0{,}00112115t + 0{,}0000017044t^2 + 0{,}0000000056827t^3.$$

Die specifische Wärme beträgt zwischen 45° und 21° C. = 0,491. Der Aether siedet bei 116° C. (Kopp).

Valeriansaures Natron. Dieses Salz wird wie das Kalisalz dargestellt; es krystallisirt nur beim freiwilligen Verdunsten in trockener Luft bei 32° C. in blumenkohlähnlichen Massen; durch Abdampfen bei stärkerer Wärme wird es als weisse fettig anzufühlende Masse erhalten. Das Salz ist ausserodentlich zerfliesslich, löst sich reichlich in Wasser und selbst in absolutem Alkohol; es wird bei 130° C. weich, und schmilzt bei 140° C. ohne Säure zu verlieren zu einer weissen Masse. Durch stärkere Hitze und durch den galvanischen Strom wird das Natronsalz in gleicher Art wie das Kalisalz zersetzt.

Valeriansaures Nickeloxydul. Kohlensaures Nickel löst sich nur wenig in wässeriger Valeriansäure, giebt aber in Berührung mit dem Valeriansäurehydrat sogleich ein grünes Oel, welches sich wenig in Wasser löst; es löst sich in Weingeist, die blassgrüne Lösung setzt beim Verdampfen ein blassgrünes schwer in Wasser lösliches Pulver ab.

Valeriansaures Quecksilberoxyd. Beim Mischen von Queck-

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. IX, p. 430; T. XII, p. 67; Jahresber. von Liebig und Kopp 1847, S. 555.

silberchlorid mit valeriansaurem Natron scheidet sich neutrales Valerianat in feinen weissen Nadeln ab; diese setzen sich auch beim Auskochen des basischen Salzes mit Wasser nach dem Erkalten des Filtrats ab. Diese Nadeln verlieren beim mässigen Erhitzen Säure und hinterlassen rothes basisches Salz.

Basisches Salz wird beim Auflösen von Quecksilberoxyd in erwärmtem Valeriansäurehydrat als ein Oel erhalten, das nach dem Erkalten eine rothe Pflastermasse bildet, diese löst sich nicht in kaltem Wasser, aus der Lösung in heissem Wasser setzen sich weisse Nadeln von neutralem Salz ab, während die Mutterlauge beim Verdampfen einen rothen Rückstand giebt, der in Wasser unlöslich, in Valeriansäurehydrat mit rother Farbe löslich ist.

Valeriansaures Quecksilberoxydul. Eine concentrirte Lösung von Valeriansäure löst beim Erhitzen Quecksilberoxydul; beim Erkalten scheidet sich dann Quecksilberoxydulsalz in kleinen Nadeln ab (Grote).

Valeriansaures Silberoxyd: $AgO . C_{10}H_9O_3$. Aus seiner wässerigen Lösung krystallisirt das Salz beim Verdampfen in weissen metallglänzenden Blättchen. Beim Fällen von Silbersalz mit valeriansaurem Alkali entsteht ein anfangs käsiger Niederschlag, der nach einiger Zeit krystallinisch wird, aus weissen weichen glänzenden Blättchen bestehend. Das Salz schwärzt sich leicht am Licht, nach Winckler weniger leicht als essigsaures Silber, es wird beim Erhitzen leicht zersetzt unter Entwickelung widrig riechender Dämpfe.

Valeriansaurer Strontian. Die gesättigte Lösung von Strontian in wässeriger Valeriansäure giebt beim langsamen Verdampfen länglich vierseitige Tafeln, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen und in warmer Luft verwittern.

Valeriansaures Thalliumoxyd, $TlO . C_{10}H_9O_3$, krystallisirt schwierig, ist leicht in Wasser oder Alkohol löslich (Kuhlmann).

Valeriansaure Thonerde. Beim Eintragen von Thonerdehydrat in heisse wässerige Valeriansäure, oder beim Fällen eines Thonerdesalzes mit valeriansaurem Alkali wird das Thonerdevalerianat in weissen unlöslichen Flocken erhalten, die sich zu Boden setzen und zu einer sehr zerreiblichen Masse erstarren. Diese Masse löst sich nicht in Weingeist, äusserst wenig in kochendem Wasser und in wässeriger Valeriansäure.

Valeriansaures Uranoxyd. Lässt man das Filtrat vom Fällen gleicher Atome Uranoxychlorid und valeriansaurem Silber im Dunkel verdunsten, so bleibt das Uranoxydvalerianat als glänzender gelber Firniss zurück, der sich leicht in Wasser, Weingeist und Aether löst und in der Wärme schnell alle Säure verliert (Bonaparte).

Valeriansaures Uranoxydul. Aus einer Lösung von valeriansaurem Uranoxyd in wässeriger Valeriansäure setzt sich im Sonnenlicht unter Gasentwickelung valeriansaures Uranoxydul als violette Substanz ab, die beim Trocknen an der Luft unter Oxydation schnell wieder zu einem gelblichen Pulver wird.

Valeriansaures Wismuthoxyd. Die Lösung von salpetersaurem Wismuth wird durch valeriansaures Alkali gefällt. Wird die saure Lösung des Wismuthsalzes mit valeriansaurem Natron versetzt, so scheidet sich bei fast vollständigem Sättigen mit kohlensaurem Natron ein

basisches Salz: $3\,Bi_2O_3 \,.\, 2\,C_{10}H_9O_3 + 4\,HO$, als weisses lockeres Pulver ab (Wittstein).

Valeriansaures Zinkoxyd. Metallisches Zink löst sich langsam in wässeriger Valeriansäure. Wird die wässerige Säure durch längeres Kochen (am besten in einer Retorte) mit kohlensaurem Zinkoxyd (auf nassem Wege dargestelltes noch nicht getrocknetes) gesättigt, so scheidet sich aus der kochend filtrirten Flüssigkeit beim Abdampfen das neutrale wasserfreie Salz $ZnO \,.\, C_{10}H_9O_3$ in weissen perlmutterglänzenden der Boraxsäure ähnlichen Schuppen ab, die luftbeständig sind und Lackmus schwach röthen. Dasselbe Salz wird durch Fällen von Zinkvitriol mit valeriansaurem Natron erhalten. Das wasserfreie Salz löst sich nach Duclou in 50 Thln. kaltem und 40 Thln. kochendem Wasser, in 17,5 Thln. kaltem und 16,7 Thln. kochendem Alkohol; nach Wittstein löst es sich in 90 Thln. kaltem Wasser, in 60 Thln. kaltem 80procentigen Alkohol, und in 500 Thln. kaltem und 200 Thln. kochendem Aether; nach Wittstein trüben sich die kalt gesättigten Lösungen beim Erhitzen, weil das Salz in der Hitze weniger löslich sei als unterhalb dieser Temperatur.

Beim Kochen der wässerigen Lösung des Zinksalzes entweicht Valeriansäure.

Das valeriansaure Zink schmilzt bei 140° C. ohne Säure zu verlieren; stärker erhitzt entwickeln sich dicke weisse Nebel, die angezündet mit Zinkflamme verbrennen, bei der trockenen Destillation des Salzes destillirt bei 250° C. eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Erstarren wie Paraffin aussieht; nach Larocque ist dieser Körper wasserfreies valeriansaures Zink.

Wasserhaltendes valeriansaures Zinkoxyd, $ZnO \,.\, C_{10}H_9O_3 + 12\,HO$, wird erhalten durch Mischen gleicher Atome von Valeriansäurehydrat und frisch gefälltem noch feuchtem kohlensauren Zinkoxyd mit wenig Wasser, und Austrocknen bei ganz gelinder Wärme. Das Salz soll sich im Ansehen von dem wasserfreien Salz nicht unterscheiden (Wittstein).

Nach Wittstein verliert das feste Salz bei 100° C. alles Krystallwasser, das trockene Salz löst sich in 44 Thln. kaltem Wasser; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt wieder wasserfreies Salz.

Das valeriansaure Zink wird als Arzneimittel bei Nervenkrankheiten angewendet, es soll im Handel zuweilen mit buttersaurem Salz verfälscht oder verunreinigt vorkommen; nach Larocque lässt sich dies durch das Verhalten der abgeschiedenen Säure gegen essigsaures Kupferoxyd erkennen (s. S. 99); nach Liebig würde man die abgeschiedene Säure theilweise mit Kali sättigen und dann destilliren, wobei Buttersäure übergehen würde (s. S. 95). Das buttersaure Zinkoxyd giebt beim Erhitzen leichter flüchtiges wasserfreies Salz als das valeriansaure Salz (Larocque).

Valeriansaure Zirkonerde. Diese Erde löst sich langsam in wässeriger Valeriansäure; das Filtrat schmeckt süsslich und reagirt sauer, und giebt durch Abdampfen, wobei Säure entweicht, ein weisses amorphes nicht mehr ganz in Wasser lösliches basisches Salz. *Fe.*

Valerianwurzel, Baldrianwurzel. Von *Valeriana officinalis* L. werden zuweilen Arten wie *V. minor* u. a. m. unterschieden, die wohl nur Varietäten sind. Die Pflanze wächst auf trockenen

Anhöhen wie an Bächen u. s. w.; sie wird in einigen Gegenden (bei Magdeburg, in Thüringen, Schlesien) angebaut behufs der Verwendung als Arzneimittel. Die Wurzel enthält Stärkmehl, Extractivstoff, Harz (etwa 6 Proc.), ätherisches Oel (s. S. 83), Valeriansäure (s. S. 85) und die gewöhnlichen Pflanzenstoffe. Runge hatte angegeben, dass die Valerianwurzel auch eine eigenthümliche Säure grünige Säure oder Grünsäure (s. Bd. III, S. 709) enthalte; Czyrniansky[1]) erhielt durch Fällung des weingeistigen Auszugs mit neutralem essigsauren Blei einen weissen oder etwas gelblichen Niederschlag, der sich an der Luft bald grün färbt. Die hierin enthaltene Säure $C_{14}H_9O_8$ zersetzt sich an der Luft, sie giebt mit Baryt ein unlösliches weisses an der Luft sich bräunendes Salz, reducirt Silbersalze, wird auch durch Ammoniak an der Luft braun, färbt aber Eisenoxydsalze nicht grün, und dadurch unterscheidet sie sich von der ähnlichen Kaffeegerbsäure. Die nach der Fällung des weingeistigen Auszugs der Wurzel mit Bleizucker von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Ammoniak einen Niederschlag, der eine Säure $C_{12}H_8O_9$ enthält; diese Säure schmeckt schwach sauer; sie reducirt die Silbersalze, giebt aber ein lösliches Barytsalz.

Nach der gewöhnlichen Annahme sind die Baldrianwurzeln solcher Pflanzen von trockenen sonnigen Standorten wirksamer als die an kalten feuchten Plätzen gewachsenen, jedenfalls sind jene reicher an Oel und zeigen einen stärkeren Geschmack und Geruch; nach Buchner[2]) zeigt die Wurzel von nassem Boden nach dem Trocknen auch einen kräftigen Geruch und Geschmack, und giebt mit weingeisthaltendem Aether sogar mehr Extract als Wurzeln der trocken erwachsenen Pflanze; Buchner glaubt daher, dass beide gleich wirksam seien. *Fe.*

Valerin, valeriansaures Glycerin, Valeriansäure-Glycerid, Valerianfett, Phocenin, Delphinfett. Das Glycerid der Valeriansäure. Es ward zuerst von Chevreul (1818) aus Delphinöl aber unrein (gemengt mit viel Oleïn) durch Behandeln mit Alkohol dargestellt. Berthelot stellte es rein dar aus Glycerin und Valeriansäure und zeigte, dass es drei solcher Glyceride gebe, das Monovalerin, Divalerin und Trivalerin, welche künstlich dargestellt werden können; das natürliche Valerin ist wahrscheinlich ein Gemenge von Trivalerin mit Mono- und Divalerin.

Monovalerin.

Monophocenin. Formel: $C_{16}H_{16}O_8$ oder $\left.\begin{matrix}C_6H_7\\C_{10}H_9O_2\end{matrix}\right\}O_6$. Seine Bildung giebt die Gleichung: $C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 = C_{16}H_{16}O_8 + 2HO$. Dieses Fett wird durch dreistündiges Erhitzen von Valeriansäure mit überschüssigem Glycerin auf 200°C. erhalten; die Masse wird dann mit kohlensaurem Kali gesättigt und nach Zusatz von etwas Kalihydrat mit viel Aether digerirt; die ätherische Lösung wird nach Behandeln mit Thierkohle filtrirt und im Wasserbade verdampft, zuletzt im Sandbad im Vacuum getrocknet. Das Monovalerin bildet sich auch beim Einwirken von Chlorwasserstoffgas auf ein Gemenge von Glycerin und Valeriansäure.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 21. — [2]) Buchner's Neues Repertoir, Bd. I, S. 157.

Das Monovalerin ist eine ölige Flüssigkeit von schwachem Geruch; sein specif. Gewicht ist 1,100 bei 16°C.; es ist neutral, mischt sich mit $^1/_2$ Vol. Wasser zu einer klaren Flüssigkeit, auf Zusatz von mehr Wasser scheidet es sich wieder ab, mit 100 Vol. Wasser mischt es sich zu einer emulsionsähnlichen Flüssigkeit. Das Monovalerin wird in Berührung mit Luft in einigen Wochen sauer, es enthält dann freie Valeriansäure. Hierbei wird nicht merkbar Sauerstoff absorbirt. Das Monovalerin ist neutral; Alkohol und Chlorwasserstoffsäure zersetzen es schon in der Kälte unter Bildung von Valeriansäure-Aether und Glycerin. Wässeriges Ammoniak verwandelt es langsam in Valeramid.

Divalerin.

Diphocenin. Formel: $C_{26}H_{24}O_{10} = \left.\begin{matrix} C_6H_6 \\ (C_{10}H_9O_2)_2 \end{matrix}\right\} O_6$[1]. Es enthält die Elemente von $C_6H_8O_6 + 2(C_{10}H_{10}O_4) = C_{26}H_{24}O_{10} + 4HO$. Dieses wird durch Erhitzen von Glycerin mit Valeriansäure und etwas Wasser auf 275°C. erhalten; es wird wie das Monovalerin gereinigt. Es ist eine ölige Flüssigkeit von unangenehmem Fischgeruch; sie schmeckt bitter und aromatisch und hat ein specif. Gewicht von 1,059 bei 16°C. Bei — 40°C. erstarrt das Fett, bleibt dabei aber halb weich und durchsichtig. Das Divalerin mischt sich auch nicht mit wenig Wasser, mit 8 bis 10 Vol. Wasser geschüttelt giebt es eine Emulsion, aus der es sich bald wieder ausscheidet. Das Divalerin wird wie das Monovalerin an der Luft allmälig sauer und enthält dann freie Valeriansäure. Das Divalerin zersetzt sich langsam, wenn man eine Mischung desselben mit Alkohol der Luft aussetzt; diese Zersetzung geht rascher beim Erhitzen auf 100°C. vor sich, wobei sich Valeriansäureäther und Glycerin bilden; dieselbe Zersetzung erfolgt leicht in der Kälte bei Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Alkohol. Das Divalerin wird auch durch Erhitzen mit Wasser, mit Essigsäure oder mit wässeriger Salzsäure zersetzt. Auch Baryt oder Ammoniak zerlegen es, letzteres unter Bildung von Valeramid.

Trivalerin.

Triphocenin[2]). Formel: $C_{36}H_{32}O_{12} = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ (C_{10}H_9O_2)_3 \end{matrix}\right\} O_6$. Seine Bildung ist dann: $3 . C_{10}H_{10}O_4 + C_6H_8O_6 = C_{36}H_{32}O_{12} + 6HO$. Dieses Fett wird erhalten durch Erhitzen von Divalerin mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Valeriansäure auf 220°C. Es ist eine neutrale ölige Flüssigkeit von schwachem unangenehmen Geruch; sie ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Alkohol und Aether. Dieses Fett wird durch Alkohol und Salzsäure ähnlich wie die anderen Valerine zersetzt.

Fe.

Valerisinsäure, ältere Bezeichnung für solche Substitutionsproducte der Valeriansäure, in welchen 3 Aeq. Wasserstoff z. B. durch Chlor vertreten sind (Chlorvalerisinsäure) weil i der 3te Vocal ist; **Valerosinsäure** (z. B. Chlorvalerosinsäure) sind dann die Producte, in welchen 4 Aeq. Wasserstoff vertreten sind.

[1]) Berthelot berechnet nach der Analyse $C_{26}H_{26}O_{12}$; als ein Diglycerid sollte es unter Abscheidung von 4 HO sich bilden; vielleicht ward ein unreines Product analysirt. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 254; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 310.

Valerol. Der sauerstoffhaltende neutrale Bestandtheil des Valerianöls. Formel: $C_{12}H_{10}O_2$. Von Gerhardt[1]) zuerst dargestellt und untersucht. Das Valerol findet sich im Valerianöl und nach Personne[2]) auch im flüchtigen Oel des Lupulins. Nach Pierlot[3]) ist das Valerol keine bestimmte Verbindung, sondern ein Gemenge von Valerianölstearopten (s. unter Valerianöl S. 84) mit Harz und etwas Wasser, etwa 26 Stearopten, 67 Harz und 7 Wasser enthaltend. Zur Darstellung von Valerol wird Valerianöl rasch in einem Strom von Kohlensäure destillirt, wobei zuerst Borneen (Valeren) Borneol und Valeriansäure später erst Valerol übergeht; dieses wird in einer Atmosphäre von Kohlensäure einige Zeit auf 200°C. erhitzt, worauf man die Masse in Eis abkühlt, wo das Valerol krystallisirt; das Product wird in wässerigem kohlensauren Natron abgewaschen, einige Male in Kohlensäure rectificirt und durch Erkältung krystallisirt. Nach Pierlot soll es über Kalihydrat destillirt werden, um es ganz frei von Valeriansäure zu erhalten. Das Valerol kann auch durch Rectification des ätherischen Oels von Lupulin, sowie aus der mit Wasser erschöpften harzartigen Masse des Lupulins erhalten werden.

Das reine Valerol krystallisirt bei 0° in farblosen durchsichtigen Säulen, die erst gegen 20°C. schmelzen, es bleibt dann bei gewöhnlicher Temperatur noch flüssig und erstarrt erst beim Erkalten auf 0°; flüssig schwimmt es auf Wasser; es hat einen schwachen heuartigen Geruch, löst sich wenig in Wasser, leicht in Weingeist, Aether oder flüchtigen Oelen. Nach Pierlot hat es keinen constanten Siedpunkt, weil es ein Gemenge ist, sondern destillirt von 210° bis 430°C. über, ohne dass der Siedpunkt irgendwo beständig ist.

Das Valerol ist neutral, an der Luft nimmt es bald Sauerstoff auf; es verharzt dabei und bildet unter Entwickelung von Kohlensäure Valeriansäure, deren Bildung sich auch bald durch den Geruch bemerkbar macht (Gerhardt u. Cahours). Nach Pierlot verharzt es sich an der Luft, wird aber nicht sauer; auch oxydirende Substanzen wie Salpetersäure, Chromsäure, Braunstein und Schwefelsäure bewirken nicht die Bildung von Säuren irgend einer Art, namentlich nicht von Valeriansäure. Salpetersäure verwandelt es in ein gelbes Harz. Brom verwandelt es in eine braune pechartige Masse. Es löst sich in Schwefelsäurehydrat mit blutrother Farbe, Wasser scheidet einen Theil des Oels ab, während die Lösung eine gepaarte Säure Sulfovalerolsäure enthält, deren Bleisalz (*sulfovalerolate de plomb*) gummiartig und in Wasser löslich ist.

Das Valerol absorbirt reichlich Ammoniakgas, es scheint sich aber keine krystallinische Verbindung zu bilden. Durch Kochen mit Kalilauge wird Valerol nicht merkbar zersetzt; durch schmelzendes Kalihydrat wird es nach Gerhardt u. Cahours schnell zersetzt, indem sich unter Entwickelung von Wasserstoff kohlensaures und valeriansaures Salz bildet:

$$\underbrace{C_{12}H_{10}O_2}_{\text{Valerol}} + 3(KO.HO) + 2HO = \underbrace{KO.C_{10}H_9O_3}_{\text{Valerians. Kali}} + 2KO.C_2O_4 + 6H$$

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 275. — [2]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 309; Journ. de pharm. [3.] T. XXVII, p. 23; Pharm. Centralbl. 1854, S. 228. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. 56, p. 294.

Nach Pierlot ist auch Kalihydrat ohne Einwirkung auf Valerol, welches ganz frei ist von Valeriansäure. *Fe.*

Valerolactinsäure, Aethylmilchsäure. Eine zu der Reihe der Milchsäure $C_nH_nO_6$ gehörende Säure. Formel: $C_{10}H_{10}O_6$. Die Valerolactinsäure ward (1860) von Butlerow[1]) dargestellt durch Einwirkung von Alkoholnatrium auf Jodoform; er nannte sie Valerolactinsäure, weil sie in der Milchsäurereihe dieselbe Stelle einnimmt, wie die Valeriansäure in der Essigsäurereihe. Später erkannte Butlerow, dass diese Säure identisch sei mit der Aethylmilchsäure, welche Wurtz[2]) durch Einwirkung von Kalihydrat auf Milchsäurediäthyläther erhalten hatte.

Wird Jodoform mit Alkoholnatrium erhitzt, so scheidet sich beim Zumischen von Wasser Jodäthyl ab, die daneben erhaltene wässerige Salzlösung giebt auf Zusatz von Weinsäure eine ölige Flüssigkeit, welche bei der fractionirten Destillation zwischen 100⁰ und 105⁰C. Acrylsäure, zwischen 196⁰ bis 198⁰C. Valerolactinsäure giebt (Butlerow).

Die Aethylmilchsäure bildet sich neben Alkohol beim Kochen von Milchsäureäther ($2\,C_4H_5O\,.\,C_6H_4O_4$) mit concentrirter Kalilauge:

$$\underbrace{2\,C_4H_5O\,.\,C_6H_4O_4}_{\text{Milchsäure-Aether}} + KO\,.\,HO = \underbrace{KO\,.\,C_{10}H_9O_5}_{\text{Valerolactins. Kali}} + \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}}$$

Die Valerolactinsäure ist eine farblose dickliche Flüssigkeit von eigenthümlich saurem Geruch (an Essigsäure und zugleich an die Blätter von *Pelargonium zonale* erinnernd) und von rein saurem Geschmack. Sie löst sich leicht in Wasser (Chlorcalcium oder schwefelsaures Natron scheiden sie aus dieser Lösung ölartig ab) so wie in Alkohol und Aether; sie wird bei —20⁰C. dickflüssiger ohne zu erstarren; beim Destilliren zersetzt sich ein kleiner Theil unter Abscheidung von Kohle.

Die Valerolactinsäure giebt mit 1 Aeq. sehr concentrirter Jodwasserstoffsäure (oder mit Zweifach-Jodphosphor und etwas Wasser) erhitzt Milchsäure und Jodäthyl; bei Einwirkung von 3 Aeq. Jodwasserstoffsäure entsteht ausser Jodäthyl durch Reduction der Milchsäure Propionsäure:

$$\underbrace{C_{10}H_{10}O_6}_{\text{Valerolactinsäure}} + HI = \underbrace{C_6H_6O_6}_{\text{Milchsäure}} + C_4H_5I$$

$$C_{10}H_{10}O_6 + 3\,HI = \underbrace{C_6H_6O_4}_{\text{Propionsäure}} + C_4H_5I + 2\,HO + 2\,I.$$

Durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz der Valerolactinsäure entsteht wieder Milchsäure-Diäthyläther neben Jodsilber.

Beim Erhitzen von valerolactinsaurem Salz mit Phosphorperchlorid bildet sich neben Phosphoroxychlorid ein gelbes chlorhaltendes neutrales Oel, welches nicht ohne theilweise Zersetzung flüchtig ist, und welches mit Wasser längere Zeit erhitzt neben Salzsäure eine chlorhaltende Säure giebt.

Die Valerolactinsäure verbindet sich leicht mit den Basen und zersetzt selbst die kohlensauren Salze.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 204; Bd. CXVIII, S. 325. —
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIX, p. 174; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 326.

Valerolactinsaurer Baryt ist eine amorphe farblose glasige Masse; er ist in Wasser leicht löslich, aber nicht krystallisirbar.

Valerolactinsaures Bleioxyd verhält sich ganz wie das Barytsalz.

Valerolactinsaurer Kalk: $CaO . C_{10}H_9O_5$. Dieses Salz bildet beim Verdampfen der wässerigen Lösung Krystallkrusten oder sternförmig gruppirte Prismen, die stechend bittersalzig schmecken, in der Wärme Krystallwasser verlieren, sich leicht in Wasser weniger leicht in Alkohol lösen.

Valerolactinsaures Kupferoxyd ist schwer krystallisirbar, leicht löslich in Wasser.

Valerolactinsaures Natron ist eine amorphe hygroskopische Masse, leicht löslich aber nicht krystallisirend.

Valerolactinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{10}H_9O_5$, wird durch Fällen des Natronsalzes als voluminöser weisser Niederschlag erhalten; es löst sich weniger in kaltem leichter in kochendem Wasser, und krystallisirt aus der kochend gesättigten Lösung in seideglänzenden büschelförmig gruppirten Nadeln. *Fe.*

Valeron, Valerylbutyl, Valen, Valeroyl-Butyloxyd, Dibutylaceton, Dibutylencarbonoxyd. Das Aceton der Valeriansäure. Formel: $C_{18}H_{18}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}O_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_8H_9\end{matrix}\right\}$, oder $\left.\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}\right\}C_2O_2$. Dieser Körper bildet sich bei der Destillation von valeriansauren Salzen, und ward von Löwig [1]) zuerst dargestellt, aber von ihm nur gemengt mit viel Valeral erhalten; Ebersbach [2]) hat zuerst das reine Valeron dargestellt durch Abscheidung des Valerals mittelst doppelt-schwefligsaurem Natron. Dieser Körper wird nur in geringer Menge (etwa $^1/_{10}$ von Valeral) bei der trockenen Destillation valeriansaurer Salze erhalten, wahrscheinlich weil der grössere Theil zerfällt in Valeral und Butylen $C_{18}H_{18}O_2 = C_{10}H_{10}O_2 + C_8H_8$. Zur Darstellung von Valeron wird das Destillat von valeriansaurem Kalk nach Abscheidung des Valerals (s. d. Art.) fractionirt destillirt, bis eine constante bei 164° bis 166° C. siedende Flüssigkeit erhalten wird. Diese ist das Valeron, eine klare farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch und brennendem Geschmack, leichter als Wasser, mischt sich nicht damit, ist dagegen löslich in Weingeist und Aether. Das Valeron siedet bei 165°C. [3]); es verbindet sich nicht mit doppelt-schwefligsaurem Alkali [4]); durch Natrium und Phosphorperchlorid wird es erst in der Wärme zersetzt. *Fe.*

Valeronitril, Butylcyanür. Das Nitril der Valeriansäure. Formel: $C_{10}H_9N$ oder $C_8H_9 . Cy$. Von Dumas, Malaguti und

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 412. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 268; Jahresber. v. Kopp 1858, S. 298.

[3]) Löwig hatte den Siedpunkt, weil er hauptsächlich Valeral und andere Substanzen hatte unter 100°C. gefunden; aber auch der von Ebersbach gefundene Siedpunkt (165°C.) weicht von dem berechneten (188°C.) bedeutend ab, was freilich auch bei dem Capron ($C_{22}H_{22}O_2$ gefunden 165° C. berechnet nach dem Aceton = 208° C.) und dem Cayrylon ($C_{30}H_{30}O_2$, gefunden 178° berechnet 284° C.) der Fall ist. — [4]) Dieses Verhalten und der Siedpunkt lässt vermuthen, dass dieses Valeron nicht das wirkliche Keton der Valeriansäure, sondern nur damit isomer sei.

Leblanc [1]) (1847) aus dem Valeramid dargestellt; von Schlieper [2]) und von Guckelberger [3]) bei der Destillation von Tischlerleim oder Caseïn mit Chromsäure erhalten. Man stellt das Valeronitril dar, wenn man valeriansaures Ammoniak oder Valeramid mit Phosphorsäureanhydrid behandelt, oder die Dämpfe dieser Körper über glühenden Kalk leitet (Dumas und Hofmann).

Wird das neutrale Oel, welches bei der Destillation von Leim oder von Caseïn (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 170) mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure erhalten ist, für sich rectificirt, und das zwischen 110° und 140° C. übergehende Oel wiederholt fractionirt, so geht zwischen 124° und 127° C. reines Valeronitril über.

Dieser Körper ist eine dünnflüssige farblose das Licht stark brechende Flüssigkeit von 0,81 specif. Gewicht bei 15° C., von bittermandelölartigem Geruch und gewürzhaftem brennenden Geschmack, die auf Papier einen verschwindenden Fettfleck macht. Das Valeronitril löst sich in etwa 4 Vol. Wasser, mischt sich in jedem Verhältniss mit Weingeist und Aether. Es siedet bei 125° C., das specifische Gewicht des Dampfes ist = 2,89. Es brennt an der Luft mit leuchtender Flamme. Beim Mischen mit concentrirten Säuren sowie beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt das Valeronitril in Ammoniak und Valeriansäure; in analoger Weise wird es durch wässrige Alkalien zersetzt. Mit Kalium erhitzt bildet sich Cyankalium, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffgas (Butylen). In alkoholischer Lösung mit Zink und Salzsäure behandelt giebt es Amylamin (Mendius). Chlor und Brom zersetzen es im Sonnenlicht unter Bildung von Chlor- oder Bromwasserstoff neben anderen nicht weiter untersuchten Producten. *Fe.*

Valeronyl nennt Löwig [4]) den Kohlenwasserstoff C_8H_9; das Valeron ist dann als Valeronyloxyd, C_8H_9O, bezeichnet.

Valeronyloxyd, syn. Valeron.

Valerosinsäure s. unter Valerisinsäure S. 103.

Valeroxyl, syn. Valeryl.

Valeroyl ist der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_9$ genannt, demnach ist Valeren oder Amylen Valeroylwasserstoff $C_{10}H_9.H$; das Valerol kann als Valeroyloxydhydrat, $C_{10}H_9.O.HO$, angesehen werden, das Valeron als Valeroyl-Butyloxyd, $C_{10}H_9O.C_8H_9O$, das Valerol als Valeroyl-Formyloxyd, $C_{10}H_9O.C_2H_3O$.

Valeroyl-Butyloxyd, syn. Valeron.

Valerureïd, Valerylharnstoff. Der Harnstoff, in welchem 1 Aeq. Wasserstoff durch Valeryl vertreten ist = $C_{12}H_{12}N_2O_4$ oder $C_2H_3(C_{10}H_9O_2)N_2O_2$, bildet sich bei Einwirkung von Chlorvaleryl auf Harnstoff (Zinin [5]), Moldenhauer [6]).

Valeryl, Valeroxyl von Kolbe. Das sauerstoffhaltende dem Acetoxyl homologe Radical der Valeriansäure: $C_{10}H_9O_2$; danach sind

[1]) Compt. rend. T. XXV, p. 658. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 15. — [3]) Ebendas. Bd. LXIV, S. 72. — [4]) Chem. d. organ. Verbind. 1846, Bd. II, S. 255. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 406. — [6]) Ebend. Bd. XCIV, S. 102.

Valerylwasserstoff = $C_{10}H_9O_2 . H$ = Valeral
Valerylchlorür = $C_{10}H_9O_2 . Cl$
Valeryljodür = $C_{10}H_9O_2 . I$
Valerylamid = $C_{10}H_9O_2 . H_2N$
Valerylaminsäure = $HO . C_{10}H_8(NH_2)O_3$ = Amidovaleriansäure
Valeryloxydhydrat = $HO . C_{10}H_9O_2, O$ = Valeriansäure
Valeryl-Butyl = $C_{10}H_9O_2 . C_8H_9$ = Valeron. *Fe.*

Valerylamidosäure, syn. Valeraminsäure.

Valerylamin, syn. Valeramid.

Valerylbutyl, syn. Valeron (s. d. Art.).

Valoniae, Aeckerdoppen. Unter diesem Namen kommen die grossen Kelche der Ziegenbarteiche (*Quercus Aegilops*) in den Handel (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 552). Diese Kelche enthalten Gerbstoff und Gallussäure. Der darin enthaltene Gerbstoff giebt bei der trockenen Destillation keine Pyrogallussäure, und wird auch aus sehr concentrirten Lösungen durch Schwefelsäure nur wenig und mit hellgelber Farbe gefällt (Stenhouse).

Valyl von Kolbe, syn. Butyl (s. 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 577).

Valylen, syn. Butylen (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 588).

Valyloxyd ist die Verbindung $C_{10}H_9O$ genannt, dann ist das Valeral $C_{10}H_9O . HO$ = Valyloxydhydrat.

Vanad, Vanadmetall, Vanadin. Ein zu der Gruppe der Erzmetalle gehörendes Element. Symbol: V. Aequivalentenzahl 68,5 (oder 856,8 s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 508). Dieses Metall steht einerseits dem Molybdän und Wolfram sehr nahe, zeigt aber auch grosse Aehnlichkeit mit der Reihe Arsen, Antimon und Wismuth.

Del Rio [1]) fand (1801) im Bleierz von Zimapan in Mexiko ein nach seiner Ansicht neues Metall, welches er Erythronium nannte; später nahm er dieses Metall mit Collet-Descotils [2]) für unreines Chrom. — Sefström [3]) fand (1830) in aus Taberger Erzen erhaltenem Stabeisen und besonders in den dabei gefallenen Frischschlacken ein neues Metall, welches er Vanadin nannte, nach *Vanadis* einem Beinamen der skandinavischen Göttin Freya. Wöhler [4]) zeigte dann, dass das Bleierz von Zimapan vanadsaures Blei und das Erythronium von Del Rio nicht Chrom sondern Vanadin sei. Später ist dann dieses Metall noch in verschiedenen Erzen nachgewiesen. Johnston [5]) fand Vanadinbleierz zu Wanlockhead in Schottland. Damour [6]) fand es im Descloizit einem Bleierz von La Plata. Wöhler [7]) fand es dem Uranpecherz und dem Gelbbleierz beigemengt; Kersten [8]) und Bodemann fanden es im Kupferschiefer und in der daraus erhaltenen Kupferschlacke von Mannsfeld, Sangershausen und Richelsdorf,

[1]) Gehlen's N. allgem. Journ. d. Chem. Bd. II, S. 695; Gilbert's Annal. Bd. LXXI, S. 7. — [2]) Annal. de chim. [1.] T. LIII, p. 260. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 43. — [4]) Poggend. Annal. Bd. XXI, S. 49. — [5]) Schweigg. Journ. Bd. LXIII, S. 119; Bd. LXIV, S. 88. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLI, p. 72; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 246. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 345; Bd. CII, S. 383. — [8]) Pogg. Annal. Bd. LII, S. 629; Bd. LIX, S. 121.

so wie auch im Garkupfer. Häufig vielleicht sehr allgemein findet es sich in Eisenerzen, so in den Erzen von Taberg (Sefström), in den Permschen Erzen (Schubin[1]), in Bohnerzen von Steinlade (Bodemann[2]), von Steinheim, im Thoneisenstein von Südfrankreich (Deville[3]), von Eschwege (Otto), im Sphärosiderit von Bonn (Bödecker[4]), im Thon (Beauvallet[5]). Ferreil[6]), auf Gediegen-Kupfer von Superior-Lake (Teschemacher[7]). Phipson[8]) giebt an in einem Limonit 1,6 bis 1,9 Proc. Vanadsäure gefunden zu haben, wahrscheinlich als Phosphat; nach ihm enthalten die Phosphorsäure haltenden Eisenerze auch meistens Vanadsäure; er fand im Rotheisenstein 0,4 bis 0,9 Proc. Vanadsäure. In verschiedenen Thonsorten fand er 0,02 bis 0,07 Proc. Vanadsäure. Beim Verschmelzen von vanadinhaltenden Eisenerzen geht Vanadin in das Roheisen und in die Schlacke über, und aus dem Roheisen in das Schmiedeeisen und in die Frischschlacke. Es findet sich daher in den verschiedenen Hüttenproducten, wo solche Erze verschmolzen werden.

Das Vanadin ist danach vielleicht sehr verbreitet, wenn es sich auch nirgends in grösseren Massen findet; bis jetzt gehört es daher zu den selteneren Metallen.

Die Abscheidung des Vanads aus seinen Verbindungen und die Trennung von ähnlichen Metallen besteht im Wesentlichen darin, dass man durch Schmelzen mit Salpeter vanadinsaures Kali bildet, dieses durch Baryt- oder Bleisalz fällt, die letzten Salze durch Schwefelsäure zersetzt, die freien Säuren mit Ammoniak sättigt, und aus der Lösung das vanadsaure Ammoniak durch festen Salmiak fällt, um das vanadsaure Salz dadurch von den Ammoniaksalzen der Chromsäure, Molybdänsäure u. s. w. zu trennen. Das vanadinsaure Ammoniak giebt dann das Material zur Gewinnung von Vanad und Vanadverbindungen.

Das metallische Vanadin findet sich nicht in der Natur, man erhält es durch Reduction der Vanadiumoxyde mit Kohle, Wasserstoff oder Kalium, oder durch Zersetzung der Vanadinchloride mit Wasserstoff.

Nach Berzelius schichtet man gleiche Volumen geschmolzener Vanadsäure und Kalium in einem Porcellantiegel, dessen Deckel mit Draht gut befestigt wird; beim Erhitzen findet eine heftige Reaction und Reduction unter Feuererscheinung statt; beim Auswaschen mit Wasser bleibt Vanadin als schwarzes schweres Pulver von graphitartigem Ansehen, das durch Druck Metallglanz annimmt.

Wird Vanadsäure in einem Porcellanschiffchen im Flintenlauf mehrere Stunden lang stark geglüht, so bleibt Vanadmetall als lichtgraues krystallinisches Pulver zurück (Scháfarik). Am zweckmässigsten leitet man überschüssiges Wasserstoffgas gemengt mit Vanadinsuperchloridgas durch eine rothglühende Röhre; das Metall setzt sich dann als eisengrauer bräunlicher glänzender Spiegel von krystallinischer Textur ab (Schafarik).

Endlich bildet sich auch Vanad beim längeren Glühen von Stickstoffvanad in Ammoniakgas (Uhrlaub). Das metallische Vanadin

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 90. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LV, S. 633. — [3]) Compt. rend. T. XLIX, p. 385; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 255. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 355. — [5]) Compt. rend. T. XLIX, p. 301. — [6]) Chem. Centralbl. 1860, S. 896. — [7]) Wagner's Jahresber. 1859, S. 134. — [8]) Chem. Soc. Quart. Journ. 1863, p. 244; Compt. rend. T. LVII, p. 152.

ist grau oder weisslich, spröde, sehr schwer schmelzbar, es leitet die Elektricität; das specifische Gewicht von grobblättrigem Metall ist 3,64 (Schafarik).

Das Vanadin oxydirt sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft oder im Wasser; in der Rothglühhitze entzündet es sich an der Luft und verbrennt zu schwarzem Oxyd; in reinem Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzend rothem Licht. Schwefelsäure, Salzsäure und selbst Flusssäure lösen das Vanad nicht; Salpetersäure und Königswasser lösen es sehr leicht auf mit dunkelblauer Farbe; selbst sehr verdünnte Salpetersäure löst es mit grosser Leichtigkeit; Kalilauge löst das Metall auch beim Kochen nicht auf, und selbst beim Schmelzen mit reinem oder kohlensaurem Alkali bei Abschluss der Luft wird es nicht verändert. Wird es mit Jodäthyl auf 180° C. erhitzt so zeigt sich nur langsam Einwirkung, wobei sich eine tiefrothe nicht näher untersuchte Flüssigkeit bildet.

Das Vanadin und seine Verbindungen sind hauptsächlich von Berzelius [1]) untersucht; in neuerer Zeit haben Wöhler [2]), v. Hauer [3]), Schafarik [4]) und Patera [5]) Methoden zur Darstellung der Vanadverbindungen gegeben.

Die Ursache der unvollständigen Untersuchungen vieler Vanadverbindungen liegt in der Seltenheit des Materials. Viele Verbindungen zeigen schöne Färbungen, und es ist nicht zweifelhaft, dass manche dieser Verbindungen, wie die von Chrom und anderen Metallen, technische Verwendung z. B. in der Porcellanmalerei als Farben finden könnten. *Fe.*

Vanad, Erkennung und Bestimmung. Vanadin ist bis jetzt nur in einigen seltenen Mineralkörpern, sonst als Beimengung von Eisenerzen, Thon u. s. w. gefunden, wo es sich nur in geringer Menge den anderen Metallen beigemengt findet.

Die reinen Vanadverbindungen zeigen hinreichend charakteristische Reactionen, um sie leicht zu erkennen. Die Vanadverbindungen lösen sich meistens in Wasser oder in Salpetersäure; sie können jedenfalls durch Glühen mit kohlensaurem und salpetersaurem Natron löslich gemacht werden. Die Lösungen enthalten das Vanad als Vanadoxyd oder als Vanadsäure, oder in entsprechender Brom- oder Chlorverbindung.

Die Verbindungen des Vanadoxyds mit Säuren zeichnen sich durch die nicht sehr dunkelblaue Farbe der Lösungen aus; Alkalien bringen in diesen Lösungen einen grünweissen Niederschlag von Vanadoxydhydrat hervor, der sich in etwas überschüssigem Alkali löst, durch einen grösseren Ueberschuss aber wieder mit brauner Farbe als vanadigsaures Alkali gefällt wird, welches sich in reinem Wasser löst, aber in salzhaltendem Wasser und in freiem Alkali namentlich wenig löslich ist.

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXII, S. 1. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 125; Mineral-Analyse in Beispielen, Göttingen 1861, S. 150, 151, 168. — [3]) Berichte der Wien. Akad. Bd. XXI, S. 333; Bd. XXXIX, S. 448; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 385; Bd. LXXVI, S. 156 u. 929; Bd. LXXX, S. 324; Chem. Centralbl. 1856, S. 929; 1860, S. 439. — [4]) Bericht der Wien. Akad. Bd. XXXIII, S. 1; Bd. XLVII, S. 246; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 84; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 142; Chem. Centralbl. 1859, S. 97; 1863, S. 634. — [5]) Bericht d. Wien. Akad. Bd. XX, S. 37; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 118; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 512; Chem. Centralbl. 1856, S. 843.

Manche besonders nicht flüchtige organische Substanzen, Weinsäure, Zucker u. s. w. verhindern die Fällung von Vanadoxyd durch Ammoniak; überschüssiges Alkali giebt dann eine purpurfarbene Lösung, die an der Luft durch Oxydation in vanadsaures Alkali übergeht.

Die Vanadoxydsalze zeichnen sich ferner aus durch den schwarzbraunen Niederschlag, den Schwefelammonium hervorbringt, der sich in überschüssigem Schwefelammonium mit Purpurfarbe löst, aus welcher Lösung verdünnte Säuren schwarzbraunes Schwefelvanadin fällen.

Charakteristisch für die Vanadoxydsalze ist das Verhalten von Galläpfelaufguss, der die Flüssigkeit dintenartig blauschwarz färbt, worauf sich ein schwarzer Niederschlag von gerbsaurem Vanadoxyd abscheidet, der durch Säuren nicht merkbar verändert wird.

Das Vanadoxyd geht beim Erhitzen an der Luft, besonders bei Gegenwart von Alkali, durch Glühen mit salpetersaurem Alkali, durch Einwirkung von Salpetersäure oder von Chlor oder unterchlorigsaurem Salz in Vanadsäure über. Diese Säure wird für sich selbst beim Glühen nicht zersetzt; sie wird in Lösung durch schweflige Säure, Alkohol u. s. w. reducirt, was durch die blaue Farbe des gebildeten Vanadoxydsalzes bemerkbar ist. Die Vanadsäure ist ausgezeichnet dadurch, dass sie wenig löslich in Wasser, leichter löslich in Säuren ist; beim Erhitzen mit Salzsäure giebt sie eine blaue Lösung unter Entwickelung von Chlor; ein Gemenge von Vanadinsäure und Salzsäure löst daher Gold und Platin.

Schwefelammonium färbt die Auflösung von Vanadsäure bierroth; Schwefelwasserstoff fällt ein Gemenge von Vanadoxydhydrat mit Schwefel. Galläpfelaufguss fällt die gelöste Vanadsäure schwarzblau.

Nach Werther[1]) lassen sich kleine Mengen von angesäuerter Vanadsäure (oder vanadsaure Alkalien mit überschüssiger Säure) leicht beim Schütteln mit Wasserstoffhyperoxyd haltendem Aether erkennen, indem die wässerige Lösung sich hierbei roth wie essigsaures Eisenoxyd färbt, der Aether aber farblos bleibt. Man kann durch diese Färbung noch $^1/_{40000}$ Vanadsäure erkennen. Die rothe Lösung wird durch Abdampfen erst bei starker Concentration zersetzt; auf Zusatz von Alkali verschwindet die Farbe sogleich; Alkohol verändert sie nicht. Auch ozonisirtes Terpentinöl so wie Wasserstoffsuperoxyd allein, und andererseits der gewöhnliche Aether für sich geben die gleiche Färbung. Die Gegenwart von Chromsäure selbst in grösserer Menge hindert diese Reaction durch Vanadsäure nicht.

Die vanadsauren Salze sind zum Theil in Wasser schwer löslich, besonders bei Gegenwart von Salzen; in Alkohol sind sie meistens unlöslich. Die neutralen Salze sind gelb, gehen zum Theil besonders in der Wärme in isomere farblose Verbindungen über. Die sauren Vanadate sind gelb oder roth; die neutralen Salze nehmen daher bei Zusatz von Säuren diese charakteristische Färbung an, welche durch reducirende Körper in die blaue Farbe der Vanadoxydsalze sich umwandelt.

Die Vanadoxyd- wie die Vanadsäureverbindungen geben mit Borax oder Phosphorsalz in der äussern Flamme ein klares farbloses bei grösserem Vanadgehalt gelbliches Glas, das in der inneren Flamme grün wird; die grüne Perle wird in der äusseren Flamme wieder gelblich oder farblos. Dieses Verhalten gegen Borax und Phosphorsalz

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 195; Jahresber. 1861, S. 849.

unterscheidet das Vanadin von dem ähnlichen Chrom, welches damit in der Oxydations- wie in der Reductionsflamme eine grüne Perle giebt. Die Chromverbindungen unterscheiden sich weiter von den analogen Vanadverbindungen durch die grüne Farbe des Chromoxyds und seiner erhitzten Lösungen, durch die Unlöslichkeit des erhitzten Chromoxyds in Alkalien, durch seine Unveränderlichkeit beim Glühen an der Luft, durch die grössere Löslichkeit der Chromsäure, durch die Reduction derselben beim Glühen, so wie auch durch theilweise Zersetzung der sauren chromsauren Salze beim Glühen und durch das Verhalten der Chromsäure gegen Wasserstoffhyperoxyd und Aether, der sich hier blau färbt. Das vanadsaure Ammoniak zeichnet sich vor Allem durch seine Unlöslichkeit in gesättigter Salmiaklösung aus, so wie die übrigen vanadsauren Alkalien durch die Fällung mittelst festen Salmiaks kenntlich sind.

Die Vanadoxydverbindungen zeigen blaue Farbe wie Molybdänverbindungen; letztere werden mit Kali gekocht farblos unter Abscheidung von braunem Molybdänoxyd; die Vanadoxydverbindungen geben mit etwas überschüssigem Alkali braune Lösungen von Vanadoxyd-Alkali.

Um geringe Mengen von Vanad in Erzen aufzufinden, schliesst man dieselben durch Schmelzen mit kohlensaurem und salpetersaurem Alkali auf; die Lösung der Schmelze in Wasser wird nach dem Sättigen durch Säure mit Baryt- oder Bleisalz gefällt; durch Zersetzen des Niederschlags mit Säure, Bildung von Ammoniaksalz und Fällen desselben mit festem Salmiak wird dann vanadsaures Ammoniak abgeschieden (s. S. 125).

Oder man fällt die Lösung, welche Vanadoxyd oder Vanadsäure enthält, nach dem Ansäuren mittelst Gerbsäure, sättigt vorsichtig mit Soda und glüht den Niederschlag nach dem Auswaschen und Trocknen mit Salpeter und Soda, um dann vanadsaures Ammoniak in der angegebenen Weise darzustellen, aus welchem Salz jede andere Verbindung des Vanads erhalten werden kann.

Das Vanad kann durch Schmelzen mit Soda und Schwefel, oder durch Schmelzen mit kaustischer Soda und Behandeln der Lösung mit Schwefelwasserstoff als lösliches Natrium-Sulfovanadat erhalten werden, aus welcher Lösung das braune Schwefelvanadin durch Säuren gefällt wird.

Die quantitative Bestimmung des Vanads bietet mancherlei Schwierigkeiten, da keine der Oxydationsstufen des Vanads sich aus ihren Lösungen vollständig fällen lässt.

Nach Berzelius hinterlassen die reinen Oxyde des Vanads in Wasserstoff stark geglüht Vanadoxydul, dessen Menge dann leicht bestimmt werden kann. Bei Gegenwart von Basen ist die Reduction nicht vollständig, indem ein Theil des Oxyds als vanadigsaures Salz auch nach längerem Glühen zurückbleibt. Besser ist es, die Vanadsäure mit etwas Kohle gemengt in Wasserstoff zu glühen (Hauer). Berzelius hatte nachstehende Methoden zur Scheidung und Bestimmung von Vanad angegeben:

Das Vanadoxyd wird aus gelöstem Vanadoxyd-Alkali (vanadigsaurem Alkali) durch Quecksilberchlorid mit Zusatz von Ammoniak gefällt; der Niederschlag besteht aus vanadigsaurem Quecksilberoxyd und Quecksilberchlorid-Amid (weisser Präcipitat); nach dem Auswaschen

mit Alkohol und Trocknen geglüht, hinterlässt er etwas Quecksilberoxyd enthaltende Vanadsäure; nachdem das Gewicht bestimmt ist, wird die Vanadsäure mit kohlensaurem Ammoniak ausgezogen; die Gewichtsabnahme giebt die Menge derselben.

Das Vanadoxyd kann aus den Verbindungen mit Säuren durch Ammoniak gefällt werden; der Niederschlag wird rasch mit luftfreiem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht.

Aus vanadsauren Salzen kann man nach Zusatz von Säure die Vanadsäure durch Oxalsäure in der Siedhitze reduciren, und dann nach einer der angegebenen Methoden fällen.

Die sauren vanadsauren Salze können in wässeriger Lösung auch durch Quecksilberchlorid unter Zusatz von Ammoniak gefällt werden; der Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen. Oder man fällt das Salz mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und wäscht den Niederschlag mit einer verdünnten Lösung des Salzes aus. Die Niederschläge enthalten nach dem Glühen noch etwas Quecksilberoxyd; doch wird auf der anderen Seite beim Auswaschen immer etwas Vanadsäure entfernt, so dass man hier selbst um mehrere Procent Vanadsäure zu wenig erhält.

Alle diese Methoden geben nach v. Hauer [1]) ungenaue Resultate, weil immer etwas Vanad zum Theil durch Oxydation in Lösung geht. Ebenso giebt auch die Fällung von vanadsaurem Salz durch salpetersaures Silber und Auswaschen mit Alkohol nicht ganz genaue Resultate; noch weniger befriedigend ist die Fällung von Schwefelvanadin aus dem Gemenge von vanadsaurem Salz und Schwefelammonium nach Zusatz von Säure.

Nach v. Hauer wird die Vanadsäure aus ihren Lösungen am besten als neutrales oder saures Ammoniaksalz abgeschieden; man löst vanadsaures Alkali in möglichst wenig Wasser, setzt dann hinreichend gepulverten Salmiak zu, so das etwas davon noch ungelöst bleibt; nach mehrstündigem Stehen mischt man starken Alkohol hinzu, um alles Vanadsäure-Ammoniak abzuscheiden; nach dem Absetzen filtrirt man die Lösung des Chloralkalimetalls und wäscht den Niederschlag gut mit Alkohol ab; nach dem Trocknen wird der Niederschlag im Platintiegel ganz allmälig bis zuletzt zum Schmelzen erhitzt; nach dem Erkalten legt man auf die Masse einige Krystalle vou salpetersaurem Ammoniak und erhitzt nochmals zum Glühen, um Spuren von Vanadoxyd in Vanadsäure zu verwandeln.

Die Vanadsäure lässt sich auch als saures Natronsalz aus der concentrirten Lösung dieses Salzes durch starken Alkohol fällen; hierbei zeigt sich nur die Unannehmlichkeit, dass ein Theil des Niederschlags sich sehr fest an die Glaswandungen ansetzt, so dass er schwer entfernt werden kann.

Hat man die Vanadsäure mit anderen Basen als Alkalien verbunden, so kann man die Salze durch Glühen mit kohlensaurem Alkali in ein Alkalisalz verwandeln und dieses nach einer der eben zuletzt angegebenen Methoden behandeln. Vanadoxydul oder Vanadoxyd kann durch Glühen mit Salpeter und Soda in vanadsaures Alkali verwandelt werden, worauf die Vanadsäure wie angegeben bestimmt wird. Durch Fällen mit Salmiak wird die Vanadsäure von den

[1]) Bericht d. Wien. Akad. Bd. XXI, S. 333; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 385.

fixen Alkalien getrennt, indem diese als Chlormetalle von der Salmiaklösung und Alkohol gelöst werden.

Von Baryt und Strontian lässt sich die Vanadinsäure nicht vollständig durch Schwefelsäure trennen; reducirt man das Salz durch Zusatz von Oxalsäure zu Vanadoxyd und fällt dann die Base mit Schwefelsäure, so enthält das Barytsulfat auch nach langem Auswaschen Vanadin. Berzelius schmilzt daher das Barytsalz mit saurem schwefelsauren Kali, und wäscht dann mit Wasser aus, wo alle Vanadsäure in Lösung geht.

v. Hauer schmilzt das Erdalkalivanad mit 2 Thl. kohlensaurem Natron, löst in Wasser und wäscht aus; der Rückstand enthält noch etwas Vanadinsäure, er wird daher in verdünnter Säure gelöst, worauf nun die Base mit Schwefelsäure gefällt werden kann. Die Vanadsäure ist in den Lösungen enthalten und wird nach Abdampfen der Lösungen bestimmt.

In ähnlicher Weise wie die zuletzt angegebenen Basen kann man nach Hauer auch die Erden und die anderen Basen, deren Carbonate in Wasser unlöslich ist, von Vanadinsäure trennen, indem man die Salze mit kohlensaurem Alkali schmilzt.

Von den Metallen, deren Sulfide auch aus sauren Auflösungen gefällt werden, kann die Vanadsäure aus den sauren Lösungen der Salze durch Schwefelwasserstoff getrennt werden; durch Abdampfen des sauren Filtrats unter Zusatz von Salpetersäure und Erhitzen an der Luft kann die Vanadsäure erhalten werden. Von den Metallen, deren Sulfide in Schwefelammonium nicht löslich sind, kann die Vanadsäure durch Behandeln mit überschüssigem Schwefelammonium und Fällen des Filtrats mit Säure als Schwefelvanadin abgeschieden werden, das beim Rösten an der Luft Vanadsäure giebt. Das Schwefelvanad kann auch durch Schmelzen der Vanadverbindungen mit Schwefel und Soda gebildet werden; die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgelaugt und die Lösung durch Säuren gefällt, der Niederschlag aber an der Luft geröstet. Blei lässt sich von Vanadsäure nicht durch Schwefelsäure vollständig trennen, sondern nur durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali (Berzelius), besser mit kohlensaurem Alkali (v. Hauer), sowie durch Behandeln mit starker Salzsäure und Alkohol, wo das Blei als Chlorblei vollständig ungelöst bleibt (Wöhler). Die von der Base getrennte Vanadsäure kann für sich geglüht und gewogen, oder als Ammoniaksalz oder Natronsalz geschieden werden, wie oben angegeben. Phosphorsäure und Arsensäure lassen sich von Vanadsäure in ammoniakalischer Lösung durch schwefelsaure Magnesia fällen; oder man kann diese Säuren wie auch Schwefelsäure und die Metallsäuren Chromsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure u. a. leicht dadurch trennen, dass man die Vanadsäure als Ammoniaksalz mittelst Salmiak abscheidet, wo die anderen Säuren in Lösung bleiben würden, so weit sich nicht schon zuerst vor Zusatz von Salmiak unlösliche Verbindungen z. B. von phosphorsaurer Thonerde beim Neutralisiren der Lösung bilden.

Vanadoxydverbindungen können durch Schmelzen mit salpetersaurem Salz leicht in vanadsaures Alkali verwandelt werden, um die Vanadsäure dann in der angegebenen Weise von den anderen Körpern zu trennen. *Fe.*

Vanadbleierz s. Vanadinit S. 118.

Vanadbromide. Die Verbindungen von Vanad und Brom sind nicht genau untersucht.

Vanadbromid.

Zweifach-Bromvanad: VBr_2. Diese Verbindung ist in der blauen Lösung von Vanadoxyd in Bromwasserstoff enthalten; durch freiwilliges Verdunsten erhalten ist sie grün; im Vacuum getrocknet ist sie ein blaues Gummi, nach dem Erhitzen violettbraun aber noch fast vollständig in Wasser löslich; aus der syrupsdicken Lösung fällt Weingeist das Bromid als Gallerte. Die wässerige Lösung des Vanadbromids giebt mit Ammoniak einen grüngrauen Niederschlag.

Vanadperbromid.

Vanadsuperbromid, Dreifach-Bromvanad: VBr_3. Dieses Bromid bildet sich entsprechend dem Chlorid beim Glühen von einem Vanadoxyd mit Kohle in Bromdampf.

Das Superbromid bildet tiefbraune metallisch blauschillernde Krystallnadeln (Schafarik). *Fe.*

Vanadoxybromid.

Vanadsaures Vanadbromid: VBr_2O oder $VO_3 + 2\,VBr_3$. Dieser Körper bildet sich beim Glühen von Vanadoxydul und Kohle im Bromdampf, und sublimirt in dunkelbraunen Krystallnadeln, die leicht zerfliessen (Schafarik).

Vanadchloride. Es sind bis jetzt zwei Vanadchloride dargestellt, das dem Vanadoxyd entsprechende Chlorid VCl_2, und das der Vanadsäure proportionale Perchlorid VCl_3. Nach den neuesten Versuchen von Schafarik existirt noch ein dem Oxydul entsprechendes Vanadchlorür VCl (s. unter Vanadperchlorid).

Vanadchlorid.

Zweifach-Chlorvanad. Formel: VCl_2. Dieses Chlorid ist noch nicht im wasserfreien Zustand dargestellt, sondern nur in wässeriger Lösung. Hier scheinen zwei isomere Modificationen zu existiren.

1. Blaues Chlorid. Wird Vanadsäure mit starker Salzsäure gekocht, so löst es sich unter Chlorentwickelung, schneller bei Zusatz von Vanadmetall oder von reducirenden Substanzen wie Alkohol Zucker oder Schwefelwasserstoff, zu einer blauen Lösung von Vanadchlorid. Beim Verdampfen der blauen Lösung bleibt ein blauer Syrup, der nicht durch Weingeist gefällt wird. Beim vollständigen Trocknen in der Wärme geht Salzsäure fort und es bleibt braunes basisches Chlorid, das sich nicht mehr vollständig in Wasser löst.

2. Braune Modification wird durch Auflösen von Vanadoxyd in concentrirter Salzsäure erhalten. Die braune Lösung trocknet beim freiwilligen Verdunsten nicht ein, sondern giebt eine schwarze Flüssigkeit, die mit Wasser verdünnt wieder eine braune Lösung giebt. Beim Abdampfen in der Wärme oder bei Zusatz von concentrirter Schwefelsäure wird die braune Lösung blau.

Ammoniak giebt in dem gelösten Chlorvanad einen grünbraunen Niederschlag, der nicht in Wasser löslich ist.

Vanadperchlorid.

Vanadsuperchlorid, Dreifach-Chlorvanad: VCl_3. Das Perchlorid bildet sich durch Verbrennen von Vanad in Chlorgas bei

Rothglühhitze unter Bildung eines grüngelben Dampfs, der sich zu einer Flüssigkeit verdichtet. Zu seiner Darstellung leitet man trockenes Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Vanadoxydul, Vanadoxyd oder Vanadsäure mit Kohle und verdichtet die Dämpfe durch Abkühlung in einer U förmigen Röhre. Die Flüssigkeit wird mittelst Hindurchleiten von getrockneter Luft oder durch Rectificiren über Quecksilber von überschüssigem Chlorgas befreit. Das reine Vanadsuperchlorid ist flüssig goldgelb, von 1,764 specif. Gewicht bei 20°C.; es siedet bei 127°C. Das specifische Gewicht des Dampfes ist 6,41 ($V Cl_3$ zu 4 Vol. berechnet = 6,06). Es bildet an der Luft zinnoberrothe Nebel, indem es sich mit der Feuchtigkeit der Luft umsetzt in Salzsäure und in Vanadsäure, welche sich im höchst fein vertheilten Zustande als feinster Staub abscheidet. Das Chlorid trübt sich mit wenig Wasser durch Abscheidung von Vanadsäure, mit mehr Wasser giebt es eine klare blassgelbe Lösung, die bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen unter Chlorentwickelung grün dann blau wird, und nun Vanadchlorid enthält; dieselben Erscheinungen zeigen sich beim Lösen des Vanadperchlorids in Salzsäure. Diese frische Lösung des Vanadperchlorids in Salzsäure löst Gold auf. Das Vanadperchlorid löst sich auch in Alkohol, diese Lösung wandelt sich schnell in Vanadchlorid um. Kalium zersetzt das Vanadperchlorid nicht bei Siedhitze; bei Glühhitze bildet sich aber Chlorkalium und Vanadmetall (s. S. 109). Verbindungen von Vanadperchlorid mit Vanadsäure, Oxychloride oder Acichloride, sind noch nicht dargestellt; bei Destillation von saurem vanadsauren Natron mit Kochsalz und Schwefelsäure, so wie beim Glühen von Vanadoxydul in Chlorgas wurden sie nicht erhalten. Nach Schafarik ist die dunkelrothe durch Erwärmen von Vanadsäure mit Salzsäure erhaltene Flüssigkeit jedoch wahrscheinlich Vanadoxybichlorid $V Cl_2 O$.

Das Vanadperchlorid absorbirt reichlich Ammoniakgas unter starker Erhitzung; es bildet sich Vanadperchlorid-Ammoniak als eine weisse amorphe Masse, welche durch die bei der Bildung frei werdende Wärme zum Theil schon sublimirt. In einem Strom von trockenem Ammoniakgas zersetzt sich das Vanadsuperchlorid-Ammoniak schon unter der Glühhitze unter Bildung von Salmiak und Vanadstickstoff (s. Bd. VII, S. 305).

Wasserstoff reducirt das Perchlorid zu Metall; bei unvollständiger Reduction bilden sich auch weisse Krystalle von Vanadchlorid $V Cl_2$, so wie rothe glimmerartige Krystalle von Vanadchlorür $V Cl$ (Schafarik). *Fe.*

Vanadcyanid. Vanadoxydhydrat giebt mit Blausäure bei Luftabschluss digerirt eine braune gallertartige Masse, die sich waschen und trocknen lässt. Diese Masse ist unlöslich in Wasser, löslich in wässerigem Cyankalium; beim Abdampfen letzterer Lösung entweicht Blausäure und es bildet sich vanadsaures Kali.

Vanaderze, Vanadinerze können ausser der als Vanadinocher vorkommenden Vanadsäure auch die Vanadsäure enthaltenden Minerale genannt werden, welche wegen der Basen zu den Blei- und Kupfererzen gehören, wie der Vanadinit $Pb Cl + 3(3 PbO . VO_3)$, der Aräoxen, Dechenit, Eusynchit, Vanadit und Descloizit, welche vanadinsaures Bleioxyd, zum Theil mit Zinkoxyd enthalten und vielleicht zusammen eine Species bilden, deren Bestimmung

noch nicht beendet ist, der Volborthit $Cu, CaO.HO + 3Cu, CaO.VO_3$ und der Chileit $6CuO.VO_3 + 6PbO.VO_3$. *K.*

Vanadfluoride. Es sind die beiden dem Vanadoxyd und der Vanadsäure proportionalen Verbindungen, das Vanadfluorid VF_2 und das Vanadperfluorid VF_3 dargestellt.

Vanadfluorid.

Zweifach-Fluorvanad: VF_2. Die blaue Lösung von Vanadoxyd in wässeriger Flusssäure giebt beim freiwilligen Verdunsten einen grünlichen Syrup und grünliche Krystalle, die mit Alkohol eine grüne durch Schwefelwasserstoff blau werdende Lösung geben. Beim raschen Abdampfen bleibt die blaue wässerige Lösung des Fluorids als ein brauner Rückstand zurück.

Das Vanadfluorid bildet mit Kalium- und Natriumfluorid hellblaue Doppelsalze, die in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich sind.

Vanadperfluorid.

Vanadinsuperfluorid, Dreifach-Fluorvanad: VF_3. Beim Erhitzen eines Gemenges von Fluornatrium mit vanadsaurem Natron und Schwefelsäure bildet sich nur Fluorwasserstoff, nicht Vanadfluorid. Wässerige Flusssäure löst aber in der Wärme Vanadsäure; die farblose Lösung giebt unter 40°C. abgedampft eine weisse Masse, die in Wasser vollkommen löslich ist. Erhitzt wird die Masse unter Säureverlust roth, löst sich aber noch in Wasser; hinreichend stark erhitzt, lässt sie reine Vanadsäure zurück. *Fe.*

Vanadige Säure und Vanadigsaure Salze. Das Vanadoxyd verhält sich den stärkeren Basen gegenüber wie eine Base, und diese Verbindungen werden als vanadigsaure Salze bezeichnet, während die Verbindungen des Oxyds mit Säuren als Vanadoxyd-Salze (s. S. 121) zu bezeichnen sind.

Die vanadige Säure bildet nur mit den Alkalien lösliche Verbindungen, die sich direct darstellen lassen; die übrigen Salze sind unlöslich in Wasser und werden durch doppelte Zersetzung von vanadigsaurem Kali oder Ammoniak als pulverige Niederschläge erhalten.

Vanadigsaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man zu der gelinde erwärmten Lösung von Vanadoxydsalz Ammoniak im Ueberschuss setzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich mit schwarzbrauner Farbe löst; lässt man die Flüssigkeit in einem gut verschlossenen Gefässe stehen, so scheidet sich beim Erkalten vanadigsaures Ammoniak als braunes Krystallpulver ab, und die Flüssigkeit ist dann farblos. Das Ammoniaksalz löst sich in reinem Wasser mit brauner Farbe, und wird aus dieser Lösung durch Ammoniak gefällt. Die Lösung des vanadigsauren Ammoniaks giebt beim Verdunsten im Vacuum unter Verlust von Ammoniak einen braunen in Wasser nicht mehr löslichen Rückstand.

Vanadigsaures Kali wird wie das Ammoniaksalz dargestellt, indem eine Lösung von Vanadoxydsalz mit überschüssigem Kali versetzt wird. Das Salz scheidet sich in braunen glänzenden Krystallschuppen ab, die mit kalihaltendem Wasser, dann mit Weingeist abgewaschen und nach dem Abpressen im Vacuum getrocknet werden. Das Salz löst sich in reinem Wasser, Kalilauge fällt es aus der Lösung.

Das Salz oxydirt sich im feuchten oder gelösten Zustande an der Luft bald zu vanadsaurem Kali.

Vanadigsaures Manganoxydul, durch doppelte Zersetzung dargestellt, ist ein braunes Pulver, das im feuchten Zustande an der Luft in vanadsaures Manganoxydul übergeht.

Vanadigsaures Quecksilberoxyd fällt gemengt mit weissem Präcipitat (Quecksilberchlorid-Amid) nieder, wenn ein Gemenge von gelöstem Quecksilberchlorid und Vanadoxydsalz mit Ammoniak versetzt wird; der Niederschlag giebt beim Glühen Vanadoxyd, welches noch etwas Quecksilberoxyd enthält.

Andere vanadigsaure Salze sind nicht untersucht. *Fe.*

Vanadin syn. Vanad.

Vanadinbleierz, Vanadinbleispath, syn. Vanadinit.

Vanadinbronzit nannte Schafhäutl [1]) ein dem sogenannten Diallag zugehöriges Mineral aus dem Serpentingebirge von Bracco an der Küste von Genua, welches 49,50 Kieselsäure, 5,55 Thonerde, 18,13 Kalk, 14,12 Magnesia, 3,28 Eisenoxydul, 3,65 Vanadinoxyd, 3,75 Natron, 1,77 Wasser enthält. Dasselbe ist grossblätterig, mit einem deutlichen und zwei undeutlichen Blätterdurchgängen, perlmutterartig glänzend, in dünnen Blättchen durchscheinend, grünlichgrau, hat die Härte unter 4 und das specifische Gewicht = 3,255. Das Mineral schmilzt an den Kanten in der inneren Flamme stark leuchtend zu braunem Glase, giebt mit Borax geschmolzen ein heiss gelbes Glas, welches beim Erkalten gelb bleibt, in der innern Flamme desgleichen, welches beim Abkühlen blaulichgrün wird; mit Phosphorsalz zeigt es ein Kieselskelett und ein gelbes Glas, welches beim Erkalten farblos oder grünlich wird. *K.*

Vanadinit, Vanadinspath, Vanadinbleispath, Vanadit, vanadinsaures Blei, Vanadinbleierz, vanadinsaurer Bleispath, vanadinsaures Bleioxyd, dystomer Vanadit, *Plomb vanadiaté*, *Vanadiate of Lead*; $PbCl + 3(3PbO.VO_3)$ nach den Analysen von Berzelius [2]) des von Zimapan in Mexiko, von Thomson [3]) des aus der Grafschaft Wicklow in Irland, von A. Damour [4]) eines von unbekanntem Fundorte, von C. Rammelsberg [5]) des vom Berge Obir bei Windischkappel in Kärnthen, von H. v. Struve [6]), des von Beresowsk am Ural, von Del Rio [7]) und Collet Descotils [8]) des von Zimapan in Mexiko. Der Vanadinit krystallisirt hexagonal, isomorph mit Pyromorphit und Mimetesit, die kleinen Krystalle zeigen besonders die Combination des hexagonalen Prisma ∞P mit der Basisfläche $0P$ und der hexagonalen Pyramide P mit dem Endkantenwinkel $= 143^0$, oder bilden nierenförmige Aggregate mit stengliger bis fasriger Absonderung; er ist gelb bis braun, wachs- bis demantartig glänzend, durchsichtig, bis an den Kanten durchscheinend, hat die Härte

[1]) N. Jahrb. f. Min. 1844, S. 721. — [2]) Dessen Jahresbericht 1831, S. 205. — [3]) Dessen Outl. of Min. T. I, p. 574. — [4]) Annal. des min. [3.] T. XI. p. 161; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 134. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XCVIII, S. 249. — [6]) N. v. Kokscharow, Materialien zur Mineralogie Russlands, Bd. III, S. 44. — [7]) Hausmann's Handb. der Min. Bd. II. S. 992. — [8]) Journ. de phys. Bd. LXII, S. 38.

= 3,0 und das specif. Gewicht = 6,8 bis 7,2. Vor dem Löthrohre decrepitirt er stark, schmilzt auf der Kohle zu einer Kugel, welche sich unter Funkensprühen zu Blei reduciren lässt, und die Kohle beschlägt sich gelb; mit Phosphorsalz geschmolzen giebt er in der Oxydationsflamme ein rothgelbes Glas, welches beim Abkühlen gelbgrün wird, in der Reductionsflamme ein schön grün gefärbtes Glas, reagirt mit Borsäure und Eisen auf Phosphorsäure. Mit Salpetersäure befeuchtet, wird er intensiv roth, löst sich darin leicht auf; die Auflösung ist gelb und das Ungelöste bedeckt sich oft mit einem rothen Absatz von Vanadinsäure. Chlorwasserstoffsäure bildet unter Absatz von Chlorblei eine grüne Auflösung. Schwefelsäure verhält sich ähnlich unter Abscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd. *K.*

Vanadinkupfererz, syn. Volborthit.

Vanadinkupferbleierz, syn. Chilëit, s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 968.

Vanadinocher, Vanadinsäure, hat sich nach J. E. Teschemacher[1]) auf Quarzrinden des Kupfers der Cliff-Mine am Oberen See in Nordamerika als gelbliches erdiges Pulver gefunden.

Vanadinphosphid, syn. Phosphorvanadin unter Phosphormetalle (s. Bd. VI, S. 296).

Vanadinsäure s. Vanadsäure.

Vanadinspath, syn. Vanadinit.

Vanadit, syn. Vanadinit (s. d. Art). Auch wurde Vanadit von F. X. Zippe ein Mineral vom Berge Obir bei Kappel in Kärnthen genannt, welches von Tschermak[2]) und A. Schrauf[3]) untersucht wurde und als vanadinsaures Bleioxyd mit dem Aräoxen übereinstimmt. Aus Allem und den letzten Bemerkungen G. Tschermak's[4]) scheint hervorzugehen, dass Vanadit, in der Krystallisation mit dem Descloizit übereinstimmend, mit Dechenit und Aräoxen zusammenfällt und nach der frühesten Benennung Aräoxen eine Varietät desselben ist, wie auch der Descloizit. *K.*

Vanadium s. Vanad.

Vanadjodide. Jod wirkt auch nicht in der Glühhitze auf Vanadmetalle. Von den Verbindungen ist bis jetzt nur das Vanadjodid oder Zweifach-Jodvanadin VI_2 dargestellt. Vanadoxyd löst sich in wässeriger Jodwasserstoffsäure mit blauer Farbe; an der Luft wird diese Lösung in Folge von Oxydation bald grün; beim freiwilligen Verdunsten bleibt eine braune halbflüssige in Wasser mit schwarzbrauner Farbe lösliche Masse.

Vanadnitrete, Stickstoffvanadin, s. unter Stickstoffmetall Bd. VII, S. 305.

Vanadoxyde, Vanadinoxyde. Das Metall oxydirt sich in der Hitze beim Glühen in Luft oder Sauerstoff; es oxydirt sich unter Einfluss von Salpetersäure oder Königswasser, die anderen Säuren so

[1]) Americ. Journ. of Sc. [2.] T. XI, p. 233. — [2]) Wien. Akad. Bd. XLVI, S. 157. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CXVI, S. 355. — [4]) Pogg. Annal. Bd. CXVII, S. 349.

wie die Alkalien wirken nicht oxydirend. Es giebt drei Vanadoxyde; ein indifferentes Vanadoxydul VO, ein basisches Vanadoxyd VO_2, und ein saures Oxyd die Vanadsäure VO_3; ausserdem existiren noch verschiedene Verbindungen von Vanadoxyd mit Vanadsäure, und vielleicht eine Uebervanadsäure.

Vanadoxydul.

Vanadsuboxyd, VO. Dieses Oxydul entsteht beim Glühen von Vanadsäure im Kohlentiegel oder in Wasserstoffgas. Im ersten Falle wird es als schwarze zusammenhängende leicht zerreibliche Masse erhalten; das durch Reduction von Vanadsäure in Wasserstoff erhaltene Vanadoxydul hat noch die krystallinische Beschaffenheit der Vanadsäure, ist schwarz, fast metallglänzend (nach Schafarik eine poröse grauschwarze Masse); es ist unschmelzbar.

Das Vanadoxydul wird durch Druck zu einer zusammenhängenden Masse, welche die Elektricität leitet. Es oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, um so leichter je lockerer es ist, an der Luft erhitzt verbrennt es zu Oxyd; Salpetersäure löst es leicht, die anderen Säuren lösen es selbst nicht beim Kochen. In Chlorgas geglüht verwandelt es sich in Vanadchlorid und Vanadsäure. Unter Einfluss von Alkalien oxydirt es sich an der Luft, und löst sich in dem Maasse wie die Oxydation vorschreitet. Wasserstoffgas reducirt das Oxydul erst bei sehr heftiger Glühhitze zu Metall.

Das Vanadoxydul verbindet sich nach Berzelius weder mit Säuren noch mit Basen; nach Schafarik verbindet es sich als Base mit Säuren, und bildet rothe wasserfreie oder dunkelgrüne wasserhaltende Salze. Beim Glühen von Vanadoxyd oder Vanadsäure in einem Glasrohr in einem Wasserstoffstrom färbt sich das Glas roth in Folge der Bildung von Vanadoxydulsilicat.

Vanadoxyd.

Vanadige oder vanadinichte Säure. Formel: VO_2. Dieses mittlere Oxyd bildet sich sowohl durch Oxydation des Oxyduls, wie durch theilweise Reduction der Vanadinsäure. Zur Darstellung des Vanadoxyds erhitzt man gleiche Atome Vanadoxydul und Vanadsäure (19 Thle. des ersteren auf 23 Thle. der letzteren) in einer Atmosphäre von Kohlensäure bis zum Glühen. Oder man glüht das Hydrat des Oxyds im luftleeren Raume. Beim Glühen von vanadsaurem Ammoniak in einer Retorte bleibt Vanadoxyd, das aber meistens entweder Oxydul oder Vanadsäure beigemengt enthält.

Das Vanadoxyd ist ein schwarzes erdiges Pulver, es ist nicht schmelzbar. Es löst sich in Säuren um so langsamer je stärker es geglüht war; es bilden sich hier die Vanadoxydsalze (s. unten), in welchen es als Base enthalten ist. Das Vanadoxyd löst sich auch in den wässerigen Alkalien und verhält sich diesen stärkeren Basen gegenüber als schwache Säure, daher es hier als vanadige Säure bezeichnet wird, die Verbindungen sind dann die vanadigsauren Salze (s. S. 117).

Zur Darstellung von Vanadoxydhydrat wird die Lösung eines Vanadoxydsalzes, nachdem zuerst mit Weingeist oder Zucker oder durch Einleiten von Schwefelwasserstoff alle Vanadsäure reducirt ist, mit kohlensaurem Kali oder Natron gefällt, bis die Lösung farblos ist; man filtrirt unter Abschluss der Luft und trocknet bei abgehaltener Luft.

Das Oxydhydrat ist grau, es ist neutral und unlöslich im Wasser. An der Luft oxydirt es sich leicht, wird dann braun, reagirt jetzt sauer, und färbt mit Wasser in Berührung dieses grün.

Das Vanadoxydhydrat löst sich leicht in Säuren und in Alkalien. Beim Glühen giebt es Vanadoxyd und Wasser.

Vanadoxydsalze.

Das Vanadoxyd ist eine schwache Base. Die Vanadoxydsalze sind im wasserhaltenden Zustande meist blau, wasserfrei sind sie braun oder grün. Sie sind meistens in Wasser löslich, die Lösung ist blau, und schmeckt ähnlich den Eisenoxydulsalzen süsslich herbe; sie färbt sich an der Luft durch Oxydation grün [s. Phosphorsaures Vanadoxyd (Bd. VI, S. 382), Salpetersaures und Schwefelsaures Vanadoxyd (Bd. VII, S. 175 u. 575)]. Die Lösung der reinen Vanadoxydsalze giebt mit reinem und kohlensaurem Kali oder Natron graues Oxydhydrat, das sich in etwas überschüssigem Alkali mit brauner Farbe löst als vanadigsaures Kali, welches sich bei grösserem Ueberschuss des Alkalis wieder als brauner Niederschlag abscheidet, da die Verbindung wohl in reinem Wasser aber nicht in alkalischer Lauge löslich ist.

Doppelt-kohlensaure Alkalien fällen graues Oxydhydrat, das sich im überschüssigen Fällungsmittel mit blassblauer Farbe löst. Ammoniak giebt einen braunen Niederschlag, während die Flüssigkeit farblos ist; der Niederschlag ist in reinem aber nicht in ammoniakhaltendem Wasser löslich. Schwefelwasserstoff verändert die Lösungen nicht; Schwefelammonium fällt braunes Schwefelvanad, das sich in Schwefelammonium zu einer tief purpurfarbenen Flüssigkeit löst. Ferrocyankalium giebt einen gelben an der Luft sich grünfärbenden nicht in Säuren löslichen Niederschlag. Ferridcyankalium giebt einen gelbgrünen gallertartigen Niederschlag. Galläpfelaufguss färbt die Lösung dunkelblauschwarz wie Dinte, beim Stehen setzen sich schwarze Flocken von gerbsaurem Vanadoxyd ab.

Vanadsäure.

Die Vanadsäure soll in einem eigenen Artikel (s. S. 122) besprochen werden; hier sollen nur die zwischen Vanadoxyd und Vanadsäure stehenden Oxydationsstufen erwähnt werden, welche durch unvollständige Oxydirung von Vanadoxyd entstehen und als Verbindungen von Vanadoxyd mit Vanadsäure angesehen werden können.

Vanadsäure-Vanadoxyde.

Diese Oxyde entstehen aus Vanadoxyd durch Aufnahme von Sauerstoff, sie enthalten aber weniger Sauerstoff als Vanadsäure, wir betrachten sie als Verbindungen von Vanadoxyd mit Vanadsäure. Analoge Verbindungen werden auch durch Mischen von Vanadoxydsalzen mit vanadsauren Salzen erhalten.

Purpurfarbenes Vanadoxyd. Lässt man Vanadoxydhydrat in nicht fest verschlossenen lufthaltenden Gefässen 24 Stunden stehen, so giebt es beim Auswaschen mit Wasser zuerst eine grüne Lösung, beim weiteren Auswaschen eine braune und darauf eine purpurfarbene Flüssigkeit; letztere behält bei Luftabschluss ihre Farbe, wird aber bei Luftzutritt zuerst grün, dann gelb und nun hat sich Vanadsäure gebildet.

Grünes Vanadoxyd: $V_3O_8 = VO_2 + 2VO_3$. Dieses Oxyd

bildet sich aus feuchtem Vanadoxydhydrat an der Luft; beim Austrocknen an der Luft färbt Vanadoxydhydrat sich erst braun dann grün; wird die trockene Masse darauf mit luftfreiem Wasser geschüttelt, so bildet sich eine dunkelgrüne Lösung, welche nach dem Filtriren im Vacuum über Schwefelsäure abgedampft einen schwarzen amorphen Rückstand giebt, der in Wasser vollständig mit grüner Farbe löslich ist.

Dieselbe Verbindung wird auch durch Vermischen der Lösungen von neutralem Vanadoxydsalz mit vanadsaurem Alkali erhalten; sind die Lösungen concentrirt, so scheidet sich ein Theil des grünen Oxyds ab; durch Zusatz von Salmiak wird es vollständiger gefällt.

Das gleiche Oxyd bildet sich beim Schmelzen von 1 Thl. Vanadoxydul mit 6 Thln. Vanadsäure, oder von 5 Thln. Vanadoxyd mit 11 Thln. Vanadsäure. So dargestellt ist es ein dunkelgrünes Glas, das fein gepulvert sich in Wasser allmälig löst. Die concentrirte Lösung ist dunkelgrün undurchsischtig, verdünnt ist sie grasgrün. Das Oxyd ist leichter in reinem als in salzhaltendem Wasser löslich; die wässerige Lösung wird daher durch Zusatz von Salz gefällt. Das grüne Oxyd löst sich in wässerigem, nicht in absolutem Alkohol. Die wässerige grüne Lösung wird durch viele Metallsalze gefällt. Mit Kalilauge erwärmt giebt das grüne Oxyd gelöstes vanadsaures Kali neben ungelöstem vanadigsauren Kali. In Berührung mit Luft oxydirt sich das grüne Oxyd bald, dabei allmälig in Vanadsäure übergehend.

Gelbgrünes Vanadoxyd. $V_5O_{14} = VO_2 + 4\ VO_3$. Durch Fällen einer gesättigten Lösung von Vanadoxydsalz mit zweifach-vanadsaurem Alkali wird ein dem grünen Oxyd ähnliches Oxyd erhalten von der angegebenen Zusammensetzung; es löst sich schwieriger in Wasser als das grüne Oxyd, die Lösung ist gelbgrün und wird durch Salmiak vollständig gefällt.

Pomeranzengelbes Vanadoxyd. Wird ein der oben angegebenen Oxyde in einer nicht zu verdünnten Lösung (die über 1 Proc. Vanad halten muss) der Luft ausgesetzt, so wird die Lösung erst gelb und dann röthlichgelb; beim Verdunsten in gelinder Wärme scheiden sich danach blass pomeranzengelbe Krystalle ab, die sich in $22^1/_2$ Thln. Wasser lösen; beim Erhitzen werden die Krystalle unter Verlust von Wasser grün.

Wird eine verdünnte Lösung eines der eben beschriebenen Vanadoxyde längere Zeit der Luft ausgesetzt, so verwandelt es sich vollständig in Vanadsäure um.

Uebervanadsäure.

Diese Säure, deren Existenz noch zweifelhaft ist, soll in der durch Mischen von gelöster Vanadsäure mit Wasserstoffhyperoxyd erhaltenen blutrothen Flüssigkeit (Barreswil[1]) enthalten sein. *Fe.*

Vanadphosphid s. unter **Phosphormetalle** Bd. VI, S. 296.

Vanadsäure, Vanadinsäure. Das höchste bis jetzt bekannte Oxyd des Vanadins. Formel: VO_3. Die Vanadsäure findet sich mit Blei verbunden im Vanadinbleierz (s. S. 118).

Man erhält die reine Vanadsäure durch Glühen von vanadsaurem Ammoniak in einem offenen Platintiegel unter Umrühren, wobei sich

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 364.

zuerst schwarzes Oxyd bildet, das durch Glühen unter Sauerstoffaufnahme braun und zuletzt dunkelbraunroth wird; nach dem Erkalten erscheint die Vanadsäure rostgelb, um so heller je feiner sie zerrieben ist.

Die Vanadsäure kann auch durch Lösen von unreinem Vanadoxyd in concentrirter Schwefelsäure dargestellt werden, indem beim Verdampfen dieser Lösung sich reine schwefelsaure Vanadsäure $HO . VO_3 + 2SO_3$ als hellorangefarbenes sandiges Pulver abscheidet, das beim Glühen reine Vanadsäure hinterlässt (Fritzsche [1]).

Enthält die Vanadsäure noch Kieselsäure, so wird sie durch Auflösen in Schwefelsäure, Zusatz von Flusssäure, Erhitzen und Eindampfen zur Trockne von Silicium befreit.

Sehr reine Vanadsäure wird durch Zersetzung des Vanadperchlorids mit Wasser erhalten (Schafarik).

Die Vanadsäure ist mehr oder weniger rothgelb, ist geschmacklos, sie röthet feuchtes Lackmuspapier, sie löst sich in etwa 1000 Thln. Wasser, die Lösung ist hellgelb und geschmacklos. Fein geriebene Vanadsäure vertheilt sich mit Wasser geschüttelt darin wie Thon, und setzt sich aus der gelben Flüssigkeit nur langsam wieder ab. Die Vanadsäure löst sich wenig in wässerigem gar nicht in absolutem Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt sie ohne Zersetzung, wenn alle reducirenden Körper abgehalten sind, die rothe Flüssigkeit krystallisirt beim Abkühlen, wobei sie im Moment des Erstarrens durch Freiwerden der gebundenen Wärme erglüht. Die erstarrte Masse ist gelblichroth, und enthält mehr oder weniger deutliche nach Nordenskiöld [2]) rhombische Krystalle.

Vanadsäurehydrat, $HO . VO_3 + Aq.$, wird durch Fällen einer ziemlich concentrirten Lösung von doppelt-vanadsaurem Alkali mit Salpetersäure erhalten als ein voluminöser flockiger braunrother Niederschlag, der an der Luft getrocknet ein leichtes braunrothes Pulver von obiger Zusammensetzung ist; es verliert über Schwefelsäure 1 Aeq. Wasser. In der Wärme getrocknet bildet es feste Stücke mit muschligem Bruch.

Die Vanadsäure wird durch Glühen für sich nicht geändert, beim Erhitzen mit Kalium, Kohle, Wasserstoff, Kohlenwasserstoff, organischen Körpern oder anderen oxydirbaren Substanzen wird sie leicht reducirt. Auch auf nassem Wege wird die Säure leicht reducirt, besonders leicht bei Gegenwart einer Säure; so erfolgt die Reduction durch schweflige Säure, Schwefelwasserstoff, selbst durch salpetrige Säure, durch manche Oxydulsalze, durch Zucker, Alkohol und andere organische Substanzen. Die gelbe Lösung der Säure wird dabei blau oder grün. Die Lösung der Säure in reinem Wasser wird beim Abdampfen an der Luft schon durch den Staub reducirt. Die Lösung der Vanadsäure in Salzsäure entwickelt beim Abdampfen Chlor. Galläpfeltinctur fällt die Lösung der Vanadsäure beim Stehen schwarz in Folge von Reduction.

Durch Elektrolyse der geschmolzenen Vanadsäure bilden sich dunkelstahlfarbene Krystalle von Vanadoxyd.

Die Vanadsäure löst sich in stärkeren Säuren mit rother oder gelber Farbe; die Lösungen entfärben sich zum Theil beim Kochen und Verdampfen, namentlich wenn sie überschüssige Vanadsäure enthalten; manche geben beim Verdunsten krystallinische Verbindungen.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIII, S. 93. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CXII, S. 160.

Alkalien fällen diese Lösungen, überschüssiges Alkali löst den Niederschlag wieder. Oxydirbare Substanzen bewirken leicht Reduction.

Wird gelöste Vanadsäure oder eine mit Säure versetzte Lösung von vanadsaurem Kali mit Wasserstoffhyperoxyd haltendem Aether geschüttelt so färbt sich die wässerige Flüssigkeit roth wie essigsaures Eisenoxyd, der Aether bleibt ungefärbt. Wasserstoffhyperoxyd allein so wie ozonisirtes Terpentinöl und selbst schon gewöhnlicher Aether allein bewirken die gleiche Färbung (s. unter Vanad, Erkennung und Bestimmung S. 111).

Die Verbindungen der Vanadsäure mit anderen Mineralsäuren werden durch Lösen von Vanadsäurehydrat oder Vanadsäure erhalten. Man hat namentlich die Verbindungen von Vanadsäure mit Arsensäure (s. Bd. II, 1, S. 314), mit Phosphorsäure (s. Bd. VI, S. 382), mit Phosphorsäure und Kieselsäure (a. a. O.), mit Schwefelsäure (Bd. VII, S. 376), und eine Doppelverbindung der letzteren Doppelsäure mit schwefelsaurem Kali (a. a. O.) dargestellt. *Fe.*

Vanadsaure Salze. Vanadinsaure Salze, Vanadate, Vanadinate. Die Vanadsäure bildet neutrale Salze $RO . VO_3$, sowie saure namentlich doppelt-saure Salze $RO . 2 VO_3$, sowie einige dreifach-saure $RO . 3 VO_3$, und einzelne basische Salze. Die Salze sind zum Theil isomorph mit den chromsauren Salzen. Die neutralen Salze sind meistens gelb; einige dieser Salze, namentlich die Salze der Erdalkalien die von Zink- Kadmium- und Bleioxyd gehen in festem Zustande oder unter Wasser oder in wässeriger Lösung, besonders wenn diese etwas freies oder kohlensaures Kali enthält, beim Erwärmen in isomere farblose Salze über. Dieselbe Umänderung erfolgt schon langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Die neutralen vanadsauren Alkalien sind farblos. Die sauren vanadsauren Salze sind gelb oder gelbroth; auch ihre Lösungen sind so gefärbt; daher wird die Lösung eines neutralen Salzes auf Zusatz von Säuren gelblich roth. Von den neutralen vanadsauren Salzen sind die Alkalisalze, die Salze von Baryt- und Bleioxyd schwerlöslich, die übrigen Salze sind leichter löslich; die Alkalisalze sind in reinem Wasser leichter löslich als in solchem, welches freies Alkali oder Salze enthält; sie werden daher durch Zusatz von überschüssigem Alkali oder Alkalisalzen aus ihren Lösungen gefällt. Die Vanadate sind in Weingeist nicht löslich. Die wässerige Lösung der vanadsauren Salze fällt die Lösungen von Antimon- Blei- Kupfer- und Quecksilbersalz gelb; mit Galläpfeltinctur werden sie schwarz dintenartig gefärbt.

Die vanadsauren Salze mit fixer Basis werden durch Glühen für sich nicht zersetzt. Mit stärkeren Säuren versetzt, werden ihre Lösungen roth; bei Ueberschuss von Säuren scheiden sich oft sehr saure Salze ab. Aus concentrirten Lösungen der sauren Salze fällt Salpetersäure einen voluminösen braunen Niederschlag von Vanadsäurehydrat, das eine kleine Menge der Base zurückhält. Salzsäure zersetzt die vanadsauren Salze unter Entwickelung von Chlor und Bildung von Vanadinoxyd. Ueberschüssige Essigsäure entzieht den neutralen Vanadaten Base, und bildet doppelt- und dreifach-saure Salze. Schweflige Säure, Alkohol und andere reducirende Körper färben die sauren Lösungen durch Bildung von Vanadoxyd blau.

Die vanadsauren Salze sind hauptsächlich von Berzelius, in

neuester Zeit von Hauer dargestellt. Die Krystallform hat Grailich [1]) untersucht.

Vanadsaures Ammoniumoxyd. Das Vanad wird aus den verschiedenen Erzen meistens als vanadsaures Ammoniak abgeschieden, da in Folge der Unlöslichkeit dieses Salzes in Salmiak es sich leicht rein darstellen lässt, und da die anderen vanadsauren Salze wie auch mittelbar oder unmittelbar alle übrigen Vanadverbindungen sich leicht aus diesem Salz erhalten lassen. Es sollen daher hier zuerst die Methoden der Verarbeitung der Vanaderze und die Gewinnung des vanadsauren Ammoniaks daraus besprochen werden.

Das vanadsaure Ammoniak wird gewöhulich direct aus den Vanaderzen oder vanadhaltenden Substanzen dargestellt. Es giebt verschiedene Methoden, es zu erhalten. Als Material wird vanadhaltendes Bohnerz, besonders das von Haverloh am Harz (es enthält weniger als 1 Proc. Vanadinsäure) angewendet.

Nach Wöhler [2]) wird das gepulverte Erz mit $^1/_3$ Salpeter in einem Tiegel eine Stunde lang bei schwacher Glühhitze geschmolzen, die erkaltete Masse wird zerrieben mit wenig Wasser ausgekocht; das Filtrat enthält neben vanadsaurem Salz chromsaures, molybdänsaures, arsensaures, phosphorsaures, kieselsaures und salpetrigsaures Kali und Thonerde. Die Flüssigkeit wird unter Umrühren mit Salpetersäure so weit neutralisirt, dass sich noch keine salpetrige Säure entwickelt, weil dadurch Chromsäure und Vanadsäure reducirt würden; der Niederschlag von Thonerde und Kieselsäure wird abfiltrirt und das Filtrat mit Chlorbarium gefällt; der Baryt-Niederschlag wird nach dem Auswaschen noch feucht mit verdünnter Schwefelsäure digerirt; das rothgelbe Filtrat wird mit Ammoniak gesättigt, durch Abdampfen concentrirt, worauf man ein so grosses Stück Salmiak in die Lösung legt, dass es sich nicht vollständig löst. In dem Maasse als die Flüssigkeit sich mit Salmiak sättigt, scheidet sich vanadsaures Ammoniak als weisses oder gelbes Krystallmehl aus, der Niederschlag wird abfiltrirt, zuerst mit gesättigter Salmiaklösung, dann mit Weingeist ausgewaschen. Man hat jetzt reines vanadsaures Ammoniak.

Um aus Frischschlacke Vanad abzuscheiden, wird 1 Thl. gepulverte Schlacke mit 1 Thl. Salpeter und 1 Thl. kohlensaurem Kali eine Stunde lang mässig geglüht, die erkaltete Masse wird gepulvert mit Wasser ausgekocht und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salpetersäure vollständig neutralisirt und eingedampft, um den grössten Theil des Salpeters abzuscheiden. Man sammelt die Mutterlauge und fällt sie mit essigsaurem Blei; der ausgewaschene Niederschlag wird feucht mit einem Gemenge rauchender Salzsäure und Alkohol bis nahe zum Sieden erhitzt, das Chlorblei scheidet sich ab; das Filtrat enthält die Chlorüre von Vanadin, Chrom und anderen Metallen neben Phosphorsäure, es wird zur Syrupsdicke eingedampft mit concentrirter Kalilauge übergossen und mit Chlorgas behandelt, bis die Lösung gelb von Vanadinsäure ist. Das Filtrat wird dann mit Ammoniakgas gesättigt, worauf das vanadinsaure Ammoniak wie angegeben durch festen Salmiak gefällt wird.

Das Uranerz von Joachimsthal enthält geringe Mengen Vanadin,

[1]) Krystallogr.-chem. Unters. Wien u. Olmütz 1858, S. 3.

[2]) Mineral-Analysen in Beispielen, Göttingen 1861, S. 150.

in 1000 Theilen etwa 2 Theile (s. unter Uran S. 55). Um diese bei Bereitung von Urangelb zu erhalten, wird das geröstete Erz mit 15 Proc. Soda und 2 Proc. Salpeter nochmals geröstet und dann mit heissem Wasser ausgelaugt; im Rückstand bleibt das Uran, die Lösung enthält Vanadsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure und Arsensäure, welche letztere nach Zusatz von Ammoniak mit Magnesiasalz gefällt wird; aus dem Filtrat wird nun nach dem Eindampfen das vanadsaure Ammoniak mit Salmiak wie angegeben gefällt. Oder man säuert das Filtrat mit Salzsäure an, setzt dann Gerbsäure zu und neutralisirt vorsichtig mit Soda. Es entsteht ein dunkelblauer voluminöser Niederschlag, der abfiltrirt gewaschen getrocknet und dann mit gleichviel Salpeter und Soda geschmolzen wird. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, das Filtrat eingedampft und dann mit Salmiak behandelt, um vanadsaures Ammoniak zu fällen (Patera. Schafarik. v. Hauer[1]).

Der Niederschlag, welcher aus den Laugen von gerösteten Uranerzen mit Gerbsäure und Soda erhalten wird, wird geglüht und abgewaschen, der Rückstand wird mehrmals geglüht und dann wieder mit Salpeter geschmolzen, die durch Behandeln mit Wasser erhaltene Lösung concentrirt, und dann mit festem Chlorammonium versetzt, um vanadsaures Ammoniak zu fällen.

Um aus Vanadbleierz die Vanadverbindung darzustellen, löst man das gepulverte Erz in Salpetersäure, fällt aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung das Blei mit Schwefelammonium, filtrirt und versetzt das Filtrat mit Säure, wodurch Schwefelvanadin niederfällt; dieses wird getrocknet an der Luft geröstet und dann mit etwas Salpeter geglüht; die Lösung von vanadsaurem Kali wird dann mit Salmiak gefällt.

Die saure Lösung des Erzes in Salpetersäure kann auch mit Wasser verdünnt mit Schwefelwasserstoff behandelt werden; das Filtrat enthält dann Vanadoxyd, welches durch Eindampfen, Glühen an der Luft, Lösen in Ammoniak und Abdampfen in vanadsaures Ammoniak verwandelt wird (Wöhler).

Aus Eisenerzen (oder Thon) lässt sich das Vanad so erhalten, dass man das Erz zur Entfernung von Kalk mit Salzsäure behandelt, den trockenen Rückstand mit $1/_2$ Thl. Natronhydrat unter Zusatz von etwas Wasser mengt, trocknet und glüht; die Masse wird dann mit Wasser behandelt und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff gesättigt, bis die Flüssigkeit durch Bildung von Natrium-Sulfovanadat roth gefärbt ist; man fällt mit Salzsäure, röstet das Schwefelvanad um Vanadsäure zu erhalten, die dann in Ammoniaksalz umgewandelt wird (Deville[2]).

Das auf die eine oder die andere Art erhaltene vanadsaure Ammoniak wird durch Auflösen in ammoniakalischem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt.

Aus unreiner Vanadsäure wird das Ammoniaksalz erhalten, indem man die Säure in wässerigem Ammoniak löst, mit überschüssigem festen Salmiak fällt, und danach das so erhaltene Salz umkrystallisirt.

Enthält das Salz noch Wolframsäure, so glüht man es, digerirt die Säure mit Schwefelsäure welche mit dem gleichen Volumen Wasser

[1]) Literatur s. S. 110. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 255; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 396.

verdünnt ist, wodurch sich Vanadsäure löst, während Wolframsäure und Wolframoxyd ungelöst bleiben; die Lösung wird eingedampft, geglüht und mit Ammoniak und Salmiak behandelt. Oder es wird die Lösung der Vanadsäure in Schwefelsäure mit Oxalsäure erwärmt, die Lösung abgedampft, wo schwefelsaures Vanadoxyd krystallisirt, das mit Weingeist abgewaschen und nach dem Trocknen geglüht, und dann wie angegeben in vanadsaures Ammoniak verwandelt wird (Schafarik).

Das unreine Ammoniaksalz kann auch aus Wasser unter Zusatz von Essigsäure wiederholt umkrystallisirt werden, wobei die Wolframsäure zurückbleibt. Die Lösung wird durch Zusatz von Ammoniak und Umkrystallisiren gereinigt (v. Hauer).

1. Neutrales Salz: $NH_4O . VO_3$. Wird die saure rothgelbe Lösung von Vanadsäure in Ammoniak mit Ammoniak übersättigt und erwärmt, so scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten oder auf Zusatz von Weingeist das neutrale Salz ab, welches dann mit Weingeist ausgewaschen wird. Oder man bringt in die Lösung von vanadsaurem Kali oder Natron ein zur Sättigung der Flüssigkeit mehr als hinreichendes Stück Salmiak; das vanadsaure Ammoniak scheidet sich, weil in einer gesättigten Salmiaklösung nahezu unlöslich, fast vollständig ab; man wäscht es anfangs mit Salmiaklösung, dann mit Alkohol ab; es kann darauf durch Lösen in kochendem Wasser mit Zusatz von etwas Ammoniak umkrystallisirt werden. Es bildet farblose durchsichtige Krystallrinden; diese lösen sich langsam in kaltem Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit; es löst sich schnell in kochendem Wasser mit gelber Farbe. In Weingeist ist das Salz nicht löslich. Beim Erhitzen wird es zersetzt, zuerst wird es durch Ammoniakverlust gelb, beim stärkeren Erhitzen braun; beim Glühen im bedeckten Tiegel bleibt ein Gemenge von Vanadoxydul mit Vanadoxyd und Vanadsäure; wird diese Säure mit Wasser behandelt, so bildet sich eine grüne Lösung; durch Ammoniak kann die Vanadsäure, durch Schwefelsäure dann das Vanadoxyd entzogen werden.

Die Lösung des vanadsauren Ammoniak giebt mit Galläpfelaufguss eine schwarze dintenartige Flüssigkeit, die als unauslöschliche Dinte benutzt werden kann; Alkalien wirken nicht darauf ein, Säuren färben sie blau; Chlor zerstört zwar die schwarze Farbe, verlöscht jedoch die Schrift selbst nicht (Berzelius).

Gelbes vanadsaures Ammoniumoxyd. Die gelbe Lösung von Vanadsäure in Ammoniak giebt nach Zusatz von Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten ohne Erwärmung citrongelbe undeutliche Krystalle, die mit dieser Farbe sich in Wasser lösen, und durch Weingeist wieder daraus gefällt werden.

2. Zweifach-saures Salz: $NH_4O . 2VO_3 + 4HO$. Dieses Salz bildet sich beim Sättigen von erwärmtem wässerigen Ammoniak mit Vanadsäure und Verdunsten der Lösung. Oder man versetzt eine kochende Lösung des neutralen Salzes unter Umschütteln nach und nach mit Essigsäure, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat; beim Erkalten der gelbrothen Flüssigkeit scheiden sich grosse durchsichtige orangenrothe Krystalle ab, die in Wasser löslich sind und durch Weingeist aus dieser Lösung als citrongelbes Pulver gefällt werden.

3. Dreifach-saures Salz, $NH_4O . 3VO_3 + 6HO$, wird durch wiederholtes Umkrystallisiren des zweifach-sauren Salzes aus

essigsäurehaltendem Wasser erhalten. Es bildet grosse prachtvoll rothe Krystalle, sie sind luftbeständig, in Wasser leichter löslich als das vorhergehende Salz; schon bei mässiger Wärme verlieren die Krystalle Wasser und gleichzeitig Ammoniak (v. Hauer).

Vanadsaures Antimonoxyd. Eine Lösung von Brechweinstein giebt mit vanadsaurem Alkali ein gelbrothbraunes Gerinnsel, das sich beim Schütteln in der Flüssigkeit löst.

Vanadsaurer Baryt. 1. Neutrales Salz: $BaO.VO_3 + HO$. Das Salz wird durch Fällen von vanadsaurem Alkali mit Chlorbarium erhalten; es bildet sich ein gelber gallertartiger Niederschlag, der in der Kälte langsam beim Erwärmen sogleich weiss wird. Das weisse Salz hat die gleiche Zusammensetzung wie das gelbe. Der Niederschlag löst sich wenig in Wasser, die Lösung des einen ist farblos, die des anderen gelblich, beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet das Salz sich in weissen Krystallkörnern ab. In Schwefelsäurehydrat löst das Salz sich mit rother Farbe. Es wird beim Erhitzen für sich unter Wasserverlust gelb, nach dem Erkalten ist es wieder weiss. Beim Glühen schmilzt es zu einer gelbbraunen durchsichtigen Masse.

2. Saures Salz. Wird die Lösung von doppelt-vanadsaurem Kali mit Chlorbarium versetzt, so scheidet sich das zweifach-saure Salz beim freiwilligen Verdunsten in pomeranzengelben Säulen, bei Zusatz von Weingeist in glänzenden citrongelben Krystallschuppen ab, die sich nur wenig in Wasser lösen.

Ein saures Salz $3BaO.5VO_3 + 19HO = BaO.VO_3 + 2(BaO.2VO_3) + 19HO$ wird nach v. Hauer erhalten, wenn eine warme verdünnte Lösung von doppelt-vanadsaurem Kali tropfenweise mit Chlorbarium gemischt und dann Essigsäure zugesetzt wird zur Lösung des Niederschlags; beim freiwilligen Verdunsten scheidet sich das Salz in rothgelben glänzenden schiefen Prismen ab.

Der vanadsaure Baryt wird durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali vollständig zersetzt.

Ein basisches Salz bildet sich, wenn die Lösung des neutralen Salzes mit Barytwasser versetzt wird; der Niederschlag ist zuerst gelb, wird aber nach einiger Zeit weiss.

Vanadsaure Beryllerde. Das neutrale wie das saure Salz sind gelbe in Wasser etwas lösliche Niederschläge.

Vanadsaures Bleioxyd. 1. Neutrales Salz: $PbO.VO_3$. Das neutrale Salz kommt natürlich als Dechenit vor. Dieses Salz wird durch Fällen von neutralem vanadsauren Alkali mit Bleisalz erhalten; das saure vanadsaure Kali giebt mit essigsaurem Blei die gleiche Verbindung. Der Niederschlag ist zuerst voluminös und gelb; er wird später dichter und weiss. Er löst sich ein wenig in Wasser mit gelber Farbe, und auch leicht in verdünnter Salpetersäure; mit starker Salpetersäure erhitzt scheidet sich ein brauner Körper ab, ein Salz mit grossem Ueberschuss an Vanadsäure. Das neutrale Salz schmilzt leicht mit rothgelber Farbe, die erkaltete Masse ist gelblich. Es wird nicht durch Kochen mit wässerigem kohlensauren Kali zersetzt.

2. Zweifach-saures Salz. Das Salz wird durch Fällen von saurem Alkalisalz mit salpetersaurem Blei erhalten; der pomeranzengelbe Niederschlag ist etwas in Wasser mit gelber Farbe löslich; beim Kochen mit wässerigem kohlensauren Kali wird ihm die Hälfte der

Säure entzogen. Das Salz schmilzt leicht zu einer rothen Masse, die beim Trocknen krystallinisch erstarrt.

Das vanadinsaure Blei wird durch Kochen mit Schwefelsäure nicht vollständig zersetzt, durch Schmelzen mit saurem Kalisulfat wird es vollständig zerlegt.

3. Basisches Salz. Ein doppelt-basisches Salz, $2\,PbO\,.\,VO_3$, ist der Descloizit (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 391). Der Vanadinit oder Vanadinbleispath ist ein noch basischeres Salz mit Chlorblei: $3\,(3\,PbO.VO_3) + PbCl$ oder $2PbO\,.\,VO_3 + 3PbO\,.\,VO_3 + PbCl$.

Vanadsaures Eisenoxyd. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd giebt mit neutralem vanadinsauren Kali einen strohgelben wenig in Wasser löslichen Niederschlag. Zweifach-vanadsaures Kali giebt einen ähnlichen bald krystallinisch werdenden Niederschlag.

Vanadsaures Eisenoxydul. Durch Fällen aus Eisenoxydulsalz und vanadsaurem Alkali dargestellt, ist das neutrale Salz ein graubrauner in Salzsäure mit grüner Farbe löslicher Niederschlag.

Der Niederschlag aus saurem vanadinsauren Kali ist zuerst grün, wird nach längerer Zeit grau und krystallinisch.

Vanadsaures Kadmiumoxyd. Das neutrale Salz wird durch Fällen aus concentrirten Lösungen erhalten; der Niederschlag ist gelb, wird nach einiger Zeit weiss; der grössere Theil des Salzes setzt sich erst später als weisse Krystallrinde an. Das Salz ist wenig löslich. Das saure Salz ist leicht löslich.

Vanadsaures Kali. 1. Neutrales Salz: $KO\,.\,VO_3$. Die farblose Lösung des Salzes giebt beim freiwilligen Verdunsten einen Syrup, der zu einer weissen erdigen Masse eintrocknet. Es löst sich langsam in kaltem, leichter in kochendem Wasser; in Kali haltendem Wasser ist es schwerlöslich. Das trockene Salz schmilzt zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit, und ist nach dem Erkalten wieder weiss.

2. Saures Salz: $KO\,.\,2\,VO_3 + 3\,HO$. Das saure Salz bildet sich beim Schmelzen des neutralen Salzes mit Vanadsäure, oder durch Kochen damit bei Zusatz von Wasser. Am besten ist es, die concentrirte fast kochende Lösung des neutralen Salzes mit etwas überschüssiger Essigsäure zu versetzen und mit Alkohol zu fällen; das Salz wird mit Alkohol ausgewaschen und dann aus kochendem Wasser umkrystallisirt. Das krystallisirte Salz bildet röthlichgelbe breite Blättchen, die sich wenig in kaltem, reichlich in siedendem Wasser lösen. Durch Erwärmen verlieren die Krystalle Wasser und werden ziegelroth; das trockene Salz schmilzt ziemlich leicht und giebt beim Erkalten eine gelbe Masse.

Mit wenig Wasser gekocht, zersetzt das saure Salz sich zum Theil; es löst sich neben saurem auch neutrales Salz, und es bleibt dann ein übersaures Salz zurück. Wird eine concentrirte kalte Lösung des sauren vanadinsauren Kalis mit freiem Kali behandelt, so scheidet sich das saure Salz zum Theil unverändert ab; mischt man beide Lösungen heiss zusammen, so bildet sich neutrales Salz.

Vanadsaurer Kalk. Beim langsamen Verdunsten eines Gemenges von vanadsaurem Ammoniak mit Chlorcalcium wird das neutrale Salz in weissen oder gelblichen Krystallrinden erhalten; es ist ziemlich leicht in Wasser löslich (leichter als das Strontiansalz) und wird durch Weingeist aus dieser Lösung gefällt.

Das saure Salz bildet grosse orangerothe Krystalle, die sich leicht in Wasser lösen und nicht verwittern.

Ein basisches Salz soll aus neutralem Salz mit Kalkwasser erhalten werden.

Vanadsaures Kobaltoxydul. Das neutrale Salz ist ein röthlichgelber Niederschlag, nicht in Wasser löslich. Das saure Salz ist in Wasser löslich, wird durch Alkohol als rostgelbes Pulver gefällt.

Vanadsaures Kupferoxyd. Neutrales Salz wird durch Fällen eines Gemenges von Kupfersalz und vanadsaurem Kali mit Weingeist als gelber Niederschlag erhalten, der sich in Wasser mit gelber Farbe löst; beim Verdunsten bleibt das Salz als gelbe amorphe Masse.

Beim Verdunsten der gemengten Lösungen von Kupfervitriol mit saurem vanadsauren Kali scheidet sich das saure Salz als gelbe krystallinische Rinde ab.

Der Volborthit ist basisch-vanadsaures Kupferoxyd vielleicht mit Kalksalz (s. unten).

Vanadsaures Lithion. Das neutrale Salz krystallisirt aus der concentrirten Lösung in farblosen feinen zu strahligen Massen vereinigten Nadeln, die sich leicht in Wasser lösen.

Das saure Salz bildet grosse rothe Krystalle, dem sauren chromsauren Kali ähnlich, sie sind leicht in Wasser löslich und werden aus dieser Lösung durch Weingeist nicht vollständig gefällt. Die Krystalle verwittern an trockener Luft.

Vanadsaure Magnesia. Das neutrale Salz bildet in wässeriger Lösung einen Syrup, der allmälig zu einer strahlig krystallinischen Masse erstarrt, die sehr leicht in Wasser löslich ist.

Das saure Salz scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten oder auf Zusatz von Weingeist in gelben Blättern ab; es ist etwas weniger löslich als das neutrale Salz.

Vanadsaures Manganoxydul. Das neutrale Salz wird durch Fällen eines Gemenges von vanadsaurem Kali und Manganchlorür mit Weingeist als ochergelbes Pulver erhalten; nach dem Auswaschen mit Weingeist wird es aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet dann braunschwarze Krystalle, die ein rothes Pulver geben, und sich in kaltem Wasser wenig lösen; die gelbe Lösung wird durch Weingeist gefällt.

Das saure Salz wird durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösung in rothen Krystallkörnern erhalten, die sich in Wasser mit gelber Farbe lösen, diese Lösung wird durch Weingeist gefällt.

Vanadsaures Natron. Das neutrale Salz wird wie das Kalisalz dargestellt und ist diesem durchaus ähnlich.

Zweifach-saures Salz, $NaO . 2 VO_3 + 9 HO$, wie das entsprechende Kalisalz dargestellt, wird beim Verdunsten der Lösung in grossen prächtig orangerothen Krystallen erhalten; es löst sich selbst in kochendem Wasser wenig, doch färbt 1 Thl. Salz noch 200000 Thle. Wasser deutlich gelb. Das Salz verwittert an trockener Luft, und ist dann rostbraun, es schmilzt bei anfangendem Glühen, und giebt beim Erkalten eine schwarzrothe firnissartig glänzende amorphe Masse.

Ein Doppelsalz von Vanadinsäure und Phosphorsäure mit Natron wird durch Erhitzen von phosphorsaurem Vanadoxyd und phosphorsaurem Natron mit Salpetersäure erhalten (s. Bd. VI, S. 382).

Vanadsaures Nickeloxydul. Das neutrale Salz wird wie das Manganoxydulsalz dargestellt; es ist eine dunkelgelbe nicht krystallinische Masse, die in Wasser sich löst, durch Weingeist aber wieder gefällt wird.

Das saure Salz wird beim Verdampfen der Lösung in kleinen gelben Krystallen erhalten, die im Wasser sich lösen, und durch Weingeist mit dunkelgelber Farbe wieder gefällt werden.

Vanadsaures Quecksilberoxyd. Neutrales Salz wird durch doppelte Zersetzung als citrongelber Niederschlag erhalten, der sich ein wenig in Wasser löst. Er schmilzt beim Erhitzen und krystallisirt beim Erkalten. Durch Glühen für sich wird er schwierig vollständig zersetzt.

Das saure Salz ist gelb, löst sich in Wasser und wird durch Weingeist aus dieser Lösung nicht gefällt.

Vanadsaures Quecksilberoxydul. Neutrales vanadsaures Ammoniak giebt mit salpetersaurem Quecksilberoxydul eine dunkelgelbe Milch, aus welcher sich nach einiger Zeit etwas absetzt, während sich die dunkelgelbe Flüssigkeit klärt.

Doppelt-vanadsaures Ammoniak bringt in den Quecksilberoxydulsalzen einen pomeranzengelben Niederschlag hervor.

Vanadsaures Silberoxyd. Neutrales Salz wird durch Fällen von Silbernitrat mit neutralem vanadinsauren Alkali erhalten; es ist ein gelatinöser gelblicher oder weisslicher Niederschlag, der sich in verdünnter Salpetersäure und in ganz verdünntem Ammoniak löst; concentrirtes Ammoniak fällt ihn aus letzterer Lösung wieder. Salzsäure zersetzt das Salz nicht vollständig.

Das saure Silbersalz ist gelbroth, es löst sich wenig in Wasser, leicht in Salpetersäure oder in sehr verdünntem Ammoniak. Es schmilzt vor dem Glühen und krystallisirt beim Erkalten. Die ammoniakalische Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle von vanadinsaurem Silberoxyd-Ammoniak.

Vanadsaures Strontian. 1. Neutrales Salz. Chlorstrontium wird von neutralem vanadsauren Ammoniak erst nach einiger Zeit in weissen Krystallkörnern gefällt. Das Salz ist löslicher als das Barytsalz. Wird die Lösung des Salzes mit Strontianwasser versetzt, so bildet sich nach einiger Zeit ein zuerst gelber dann weiss werdender Niederschlag.

2. Zweifach-saures Salz: $SrO . 2 VO_3 + 9 HO$. Zu seiner Darstellung wird eine sehr concentrirte heisse Lösung von doppelt-vanadsaurem Natron mit Chlorstrontium versetzt, worauf beim Erkalten sich das saure Salz in glänzenden orangerothen Krystallen von der Form des doppelt-vanadsauren Natron abscheiden. Das Salz ist nicht leicht löslich, doch leichter löslich als das Barytsalz. Die Krystalle verwittern auch nicht an trockener Luft.

3. Dreifach-saures Salz: $SrO . 3 VO_3 + 14 HO$. Zur Darstellung dieses Salzes wird eine Lösung von doppelt-vanadsaurem Alkali mit Essigsäure versetzt und mit Chlorstrontium gemischt bis nahe zum Sieden erhitzt; es scheidet sich ein strohgelber Niederschlag von einem basischen Salz ab, während aus dem tiefrothen Filtrat beim Verdampfen über Schwefelsäure das dreifach-saure Salz krystallisirt. Durch Umkrystallisiren unter Zusatz von viel freier Essigsäure wird das Salz rein erhalten in grossen rothen luftbeständigen diklinometrischen

(Handl) Krystallen, die im auffallenden Licht goldgelben Flächenglanz zeigen; sie sind luftbeständig; bei 100° C. verlieren sie 8 Aeq. Wasser und werden gelb; bei schwacher Glühhitze schmelzen sie zu einer dunkelrothen beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Das Salz löst sich in Wasser unter Zusatz von Essigsäure leicht und ohne Zersetzung auf (Hauer[1]).

Ein basisches Strontiansalz soll in ähnlicher Weise wie das Barytsalz erhalten werden.

Vanadsaure Thonerde ist ein gelber in Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Vanadsaure Thorerde. Das neutrale Salz wird durch Fällung als ein gelber nicht in Wasser löslicher Niederschlag erhalten. Das saure Salz ist löslich.

Vanadsaures Uranoxyd. Die neutralen wie die sauren vanadsauren Alkalien geben mit Uranoxydsalzen einen blasscitrongelben Niederschlag.

Vanadsaure Yttererde. Neutrales vanadsaures Alkali fällt die Yttererdesalze, der Niederschlag ist gelb. Saures vanadsaures Alkali fällt die Salze nicht.

Vanadsaures Zinkoxyd. Das neutrale Salz ist ein weisser auch in kochendem Wasser nicht löslicher Niederschlag. Das saure Salz bildet durchsichtige röthlichgelbe in Wasser lösliche Krystalle.

Vanadsaures Zinnoxyd und vanadsaures Zinnoxydul sind auflösliche Salze.

Vanadsaure Zirkonerde ist ein lösliches Salz. Die Zirkonerdesalze färben sich bei Zusatz von einfach- oder saurem vanadsauren Alkali gelb ohne dass eine Fällung entsteht. *Fe.*

Vanadsiliciumfluoride, Kieselvanadfluoride.

Vanadoxyd löst sich in Kieselflusssäure mit blauer Farbe zu Vanadsiliciumfluorid; die Lösung wird beim freiwilligen Verdunsten grün und hinterlässt einen mit Krystallen gemengten Syrup; bei gelinder Wärme eingedampft giebt die Lösung eine blaue poröse Masse.

Vanadpersiliciumfluorid bildet sich beim Lösen von Vanadsäure in Kieselflusssäure; die rothe Lösung giebt im Wasserbad verdunstet eine röthlichgelbe nicht krystallinische Masse, welche sich theilweise in Wasser mit blassgelber Farbe löst, während eine dunkelgrüne voluminöse Masse zurückbleibt, die sich in Vitriolöl mit rother Farbe unter Entwickelung von Fluorsilicium löst. *Fe.*

Vanadspath, syn. Vanadinit (s. S. 118).

Vanadsulfide.

Diese Verbindungen sind noch nicht direct dargestellt. Metallisches Vanadin verbindet sich nicht beim Erhitzen mit Schwefel. Bis jetzt sind zwei Vanadsulfide bekannt, das dem Oxyd entsprechende Vanadsulfid VS_2, und das der Säure entsprechende Vanadpersulfid VS_3.

Vanadsulfid.

Vanadiges Sulfid von Berzelius, Zweifach-Schwefelvanadin, VS_2. Zur Darstellung dieses Sulfides erhitzt man Vanad-

[1]) Journ. für prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 156.

oxyd in einem Strom von Schwefelwasserstoffgas zuletzt bis zum Glühen. Bei Anwendung von Vanadoxyd geht dieses zuerst durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Vanadoxydul über ($VaO_2 + HS = VaO + HO + S$); das Vanadoxydul zersetzt sich dann mit Schwefelwasserstoff, indem sich Vanadsulfid Wasser und Wasserstoff bildet ($VaO + 2\,HS = VaS_2 + HO + H$); ob zuerst vielleicht Vanadsulfür (VaS) entsteht, ist nicht nachgewiesen.

Das so dargestellte Schwefelvanadin ist schwarz, es ist leicht zerreiblich, von 4,70 specif. Gewicht; es ist unlöslich in Wasser in wässerigen Alkalien und in wässerigem Alkalimetallsulfuret; Salzsäure und Schwefelsäure verändern es nicht; Salpetersäure verwandelt es in schwefelsaures Vanadoxyd; an der Luft erhitzt verbrennt es, schweflige Säure und Vanadsäure bildend.

Auf nassem Wege wird ein wasserhaltendes Vanadsulfid erhalten, wenn man Vanadoxydsalz mit überschüssigem Einfach-Schwefelalkalimetall löst und dann mit Salzsäure fällt; der Niederschlag ist anfangs braun, er lässt sich ohne Zersetzung auswaschen und trocknen und ist dann schwarz. Dieses Sulfid verhält sich ähnlich wie das auf trockenem Wege dargestellte, nur löst es sich in reinen und kohlensauren Alkalien (mit gelber Farbe) und in Schwefelkalium oder Kaliumsulfhydrat mit Purpurfarbe.

Das Vanadsulfid ist eine Sulfosäure; es bildet mit den basischen Metallsulfureten Sulfosalze, die Sulfovanadite oder Sulfovanadinite oder Zweifach-Schwefelvanad-Schwefelmetalle. Die Verbindungen der Alkalimetallsulfurete mit Vanadsulfid (Ammonium-Kalium und Natrium-Sulfovanadit) werden erhalten, wenn man Schwefelvanadin in Einfach-Schwefelammonium u. s. w. löst, oder wenn man vanadigsaures Alkali mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas behandelt. Im trockenen Zustande sind diese Sulfosalze schwarz, ihre Lösungen sind purpurfarben (ähnlich wie übermangansaures Kali). Die übrigen Metall-Sulfovanadite sind in Wasser unlöslich und lassen sich durch doppelte Zersetzung aus Alkalimetallsulfosalzen darstellen.

Vanadpersulfid.

Vanadsupersulfid, Vanadsulfid von Berzelius, Dreifach-Schwefelvanad: VS_3. Diese Verbindung lässt sich nicht auf trockenem Wege darstellen, auch nicht aus einer wässerigen Lösung von Vanadsäure mit Schwefelwasserstoff (indem sich hier Vanadoxyd und Schwefel abscheiden), sondern nur durch Lösen von Vanadsäure oder vanadsaurem Alkali in überschüssigem Einfach-Schwefelalkalimetall, und Fällen mit Salzsäure. Das Vanadpersulfid ist feucht braun, getrocknet schwarz, giebt aber ein braunes Pulver. In einer Retorte erhitzt zerfällt es in Schwefel und Vanadinsulfid VS_2; an der Luft erhitzt verbrennt es zu schwefliger Säure und Vanadsäure; es wird nicht durch Schwefelsäure zersetzt; in wässerigen reinen und kohlensauren Alkalien so wie in Alkalimetallsulfhydrat löst es sich mit rothbrauner Farbe.

Das Vanadpersulfid bildet mit den basischen Metallsulfureten Sulfosalze die Sulfovanadate. Die Alkalimetall-Sulfovanadate sind in Wasser löslich. Sie werden erhalten durch Lösen von Vanadsäure in überschüssigem Schwefelalkalimetall, oder durch Behandeln der vanadsauren Alkalien mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas; oder auf trockenem Wege durch Schmelzen von Vanadverbindungen mit

Alkali und Schwefel. Die trockenen Alkalimetall-Sulfovanadate sind braun, sie lösen sich in Wasser mit rothbrauner Farbe; die wässerige Lösung des Kaliumsulfovanadats wird durch Weingeist mit scharlachrother Farbe gefällt; beim Abwaschen mit Weingeist wird der Niederschlag braun.

Das Barium- Calcium- und Strontiumsulfovanadat lassen sich als krystallinische Pulver erhalten, die schwieriger in Wasser löslich sind.

Mit allen übrigen Metallsulfureten bildet das Vanadpersulfid unlösliche Verbindungen, die durch Fällen der Lösungen von Alkalimetallsulfovanadat erhalten werden können. *Fe.*

Vaniglia, syn. Vanille.

Vanille, Vaniglia, Poanille, ist die Frucht einer zu den Orchideen gehörenden Schlingpflanze *Vanilla planifolia* (Andrew). Sie findet sich wild in Mexico, in Brasilien und Guayana; sie wird auf Jamaica, Trinidad, Mauritius, auf der Insel Reunion, auf Ceylon und Java u. a. a. O. cultivirt. Sie bildet eine 5 bis 8 Zoll lange, 1 bis 2 Linien breite fast stielrunde längsrunzliche an beiden Enden etwas verschmälerte Kapsel von mehr oder weniger dunkelbrauner Farbe, lederartiger Consistenz und sehr angenehmem aromatischen Geruch und Geschmack. Innerhalb befinden sich in einer schwärzlichen pulpösen Masse unzählige kleine glänzende Samen. Die Aussenfläche ist öfters mit feinen weissen glänzenden Krystallen von Vanillin (s. d. Art.) bedeckt, die man früher für Benzoësäure, Zimmtsäure oder Coumarin hielt. Das Vanillin ist der wichtigste Bestandtheil der Schoten.

Nach einer älteren Untersuchung von Bucholz enthält die Vanille ausserdem fettes unangenehm riechendes Oel, Weichharz, extractartige Substanzen, Zucker, Gummi, Stärke etc.

Die Vanille dient bekanntlich als Gewürz an Speisen, Chocolade, Thee u. s. w., in Pulverform zuweilen als Arzneimittel. Eine weingeistige Tinctur ist officinell.

Die Vanille wird zuweilen verfälscht, indem man mit Weingeist ausgezogene und dadurch fast geruch- und geschmacklos gewordene Kapseln mit richtig beschaffenen mengt.

In Mexico unterscheidet man vier Sorten der Vanille: *la fine, la zacate, la rezacate, la vazues.* An Güte kommt am nächsten die Vanille von Reunion. Die wilde Vanille von Guajana stammt von *Vanilla Pompona;* die Schote ist breit glatt und holzig. Im Handel wird sie Panponne genannt. Eine kleinere Panponnesorte ist die Vanille der Antillen, namentlich Guadalupes, wo etwa 2000 Pfund solcher Vanille gewonnen werden, die aber nur in der Parfümerie ihre Verwendung findet. Auf Haiti wächst eine Vanilleschote die man unter dem Namen Simarone in Handel bringt, sie ist röthlich, spröde und wenig aromatisch; neuerdings erscheint auf den Märkten auch die tahitische Schote von röthlichbrauner Farbe, nicht so lang als die mexicanische, aber fleischiger, weniger trocken, biegsamer und von einem köstlichen Geruch, leider soll man bis jetzt sie schwer aufbewahren können; das meiste davon geht übrigens nach Chili und Californien. Die Erzeugung an Vanille übersteigt den Verbrauch, so dass ihr ehemaliger Werth von 70 Thlr. auf 5 Thlr. das Pfund gefallen ist, und in Folge dessen die künstliche Cultur nicht mehr die Kosten lohnt.

Im Jahr 1860 war die Gesammterzeugung an Vanille:

auf Reunion	12000 Pfd.
in Mexico	16000 „
in anderen Ländern . .	3000 „
	31000 Pfd.

Der Gesammtwerth dieses Erzeugnisses beläuft sich also auf 155000 Thaler [1]. *Wp.* — *Fe.*

Vanillecamphor, syn. Vanillin.

Vanillin, Vanillecamphor. Der indifferente Riechstoff der Vanille. Formel: $C_{20}H_6O_4$. Dieser Körper findet sich auch zuweilen als krystallinischer Ueberzug auf der Vanille. Die lockere Krystallmasse war früher von Bucholz und Vogel für Benzoësäure, später für Zimmtsäure gehalten. Bley [2]) zeigte, dass diese Krystalle ein indifferenter eigenthümlicher Körper sind. Nach Guibourt hat das Vanillin Aehnlichkeit mit dem Cumarin, ist aber doch verschieden (besonders durch niedrigeren Schmelzpunkt nach Vée). Gobley [3]) hat diese Krystalle näher untersucht und den Körper auch aus den Vanilleschoten dargestellt. Das weingeistige Extract der Vanille (mit Alkohol von 85 Proc. dargestellt) wird nach dem Eindampfen mit Wasser zur Syrupsconsistenz versetzt und dann mit Aether geschüttelt, die Lösung wird verdampft und der Rückstand mit siedendem Wasser behandelt; beim Verdampfen des wässerigen Filtrats krystallisirt dann Vanillin. Durch Umkrystallisiren und Behandeln mit Thierkohle wird das Vanillin rein erhalten. Es krystallisirt in farblosen harten langen Nadeln (vierseitige an den Enden zugeschärfte Prismen) von starkem Vanillegeruch und heissem Geschmack; es löst sich kaum in kalten, ziemlich leicht in heissem Wasser, noch leichter in Alkohol, Aether oder flüchtigen Oelen. Die alkoholische Lösung reagirt schwach sauer. Das Vanillin schmilzt bei 76° (78° nach Vée); bei 150° C. fängt es an zu sublimiren. Das Vanillin löst sich unverändert in verdünnter Schwefelsäure, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Färbung; es löst sich auch in wässerigem Kali; Säuren scheiden es aus dieser Lösung unverändert ab; es löst sich auch in kohlensaurem Kali ohne Abscheidung von Kohlensäure. *Fe.*

Varec, Varech, Varek heisst die an den Küsten der Normandi aus Seetangen gewonnene Asche, welche zur Darstellung von Brom und Jod benutzt wird. Die ähnliche Asche wird in Schottland als Kelp bezeichnet (s. Bd. IV, S. 315, Bd. VII u. d. Art. Seetange, S. 737).

Varenneasaft, *Succus Varenneae; V. polystacha* Dec., ein zu den Leguminosen gehörender Strauch in Mexiko einheimisch, giebt einen Saft, der nach dem Eintrocknen bräunlich glasglänzend ist und fast ganz aus Gerbstoff besteht (Soubeiran [4]).

[1]) Nach dem Bericht des Hrn. Aubry le Comte, Mitglied der französischen Jury in London 1862; Ausland Nr. 44, 1862 (26. Octbr.). — [2]) Arch. der Pharm. Bd. XXXVIII, S. 132; Bd. C, S. 278; Jahresber. von Kopp 1858, S. 535; 1859, S. 508. — [3]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXIV, p. 401; Jahresber. v. Kopp 1858, S. 534. — [4]) Journ. de chim. et pharm. 1855. Sept. p. 196; Buchn. N. Repert. 1856, Bd. V, S. 32.

Variolaria. Von dieser Flechtenart werden *Variolaria dealbata*, *V. aspargilla* und *V. orcina*, vielleicht noch andere Species wegen ihres Gehalts von Chromogen (Lecanorsäure) zur Fabrikation von Orseille (s. Bd. V, S. 743) benutzt.

V. amara enthält einen Bitterstoff, der früher als Picrolichenin oder Flechtenbitter (s. Bd. III, S. 146) bezeichnet ist. Dieser Bitterstoff ist von Vogel[1]) in kleinen glänzenden rhombischen Prismen von der empirischen Zusammensetzung $C_6H_5O_3$ erhalten; er hat daher dieselbe Zusammensetzung wie Senegin nach Quevenne[2]). *Fe.*

Variolarin nennt Robiquet eine von ihm aus dem in Wasser unlöslichen Theil des weingeistigen Extracts von *Variolaria dealbata* durch Aether ausgezogenen krystallisirbaren Körper, der in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether löslich ist, bei hoher Temperatur schmilzt und, stärker erhitzt, sich zersetzt. Dieser Körper ist wahrscheinlich Lecanorsäure oder Orsellsäure (s. d. Art.). *Fe.*

Varioliden, *Variolae*, die Blattern. Der flüssige Inhalt der Blattern wurde von Trémolières[3]) und von Lassaigne[4]) chemisch untersucht. Das was man bei dem gegenwärtigen Zustande der Wissenschaft aus diesen Analysen herauszulesen vermag, beschränkt sich darauf, dass die Bestandtheile der Variolidenflüssigkeit qualitativ dieselben sind wie jene des Blutplasmas. Trémolières giebt zwar unter den Bestandtheilen auch Cyannatrium an, doch kann auf diese Angabe durchaus kein Gewicht gelegt werden und beruht dieselbe sicherlich auf einem Irrthum. In 100 Thln. der Flüssigkeit fand Lassaigne: 90,2 Wasser, 6,0 Albumin, 2,5 Fett, 1,2 Chlornatrium und käsesaures (valeriansaures?) Ammoniak, 0,1 phosphorsauren Kalk und Natron. Lassaigne hat auch die Kruste der Blattern untersucht[5]) und in 100 Thln. derselben gefunden: Unlösliche aus Epidermis und coagulirtem Albumin bestehende Materie 70, lösliches Albumin 15, Fett 1,3, Osmazom 11,2, Salze 2,5 (kohlensaures, phosphorsaures Natron, Chlorkalium und phosphorsaurer Kalk). *G.-B.*

Variolith, Blatterstein, ein feinkörniger bis dichter Diorit mit rundlichen Ausscheidungen von Feldspath.

Variscit, auf Quarz und Kieselschiefer bei Mosbach im sächsischen Voigtlande vorkommend, von A. Breithaupt[6]) als eigene Species aufgestellt, welche nach Plattner wasserhaltige phosphorsaure Thonerde mit Wasser etwas Eisenoxydul, Chromoxyd, Magnesia und Ammoniak ist, scheint dem Kallait nahe zu stehen. Derselbe ist unkrystallinisch, derb in Gangtrümmern, seltener nierenförmig, hat muschligen bis unebenen Bruch, die Härte = 5,0 bis 5,5, das specif. Gewicht = 2,34 bis 2,38, ist apfelgrün, wenig wachsartig glänzend bis schimmernd, durchscheinend, fühlt sich etwas fettig an und ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, brennt sich weiss, giebt beim Erhitzen Wasser und färbt sich schwach rosenroth. *K.*

[1]) Buchn. N. Repert. Bd. VI, S. 289. — [2]) Journ. de pharm. [2.] T. XXIII, p. 270. — [3]) Journ. de chim. méd. T. IV, p. 488. — [4]) Ibid. p. 524. — [5]) Journ. de chim. T. VIII, p. 734, 1832; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 297. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 507.

Varvicit, nach den Analysen von Phillips und Turner [1]) des aus der Grafschaft Warwick in England und von Ihlefeld am Harz, und von Duflos [2]) des von letzterem Fundorte, durch die von C. Rammelsberg [3]) aufgestellte Formel $Mn_2O_3 . HO + MnO_2$ ausdrückbar, dürfte dennoch nur nach des Letzteren Ansicht ein Gemenge sein. Vielleicht ist es ein Zersetzungsproduct des Manganit, wie C. F. Naumann [4]) es ansieht, da es Krystalle bildet, an denen Breithaupt das orthorhombische Prisma $\infty P = 99^0\ 36'$ bestimmte. Ausserdem findet es sich derb, in stengligen und fasrigen Aggregaten und als Pseudomorphose. Es ist eisenschwarz bis stahlgrau, undurchsichtig, hat zum Theil halbmetallischen Glanz, schwarzes Strichpulver, die Härte = 2,5 bis 3,0 und das specif. Gewicht = 4,5 bis 4,6. In den chemischen Reactionen verhält es sich wie Manganit und Pyrolusit. *K.*

Vasculose nennt Fremy [5]) eine Substanz, die nach ihm die Hauptmasse der Gefässe des Holzes bildet, und die sich durch ihre Unlöslichkeit in concentrirten Säuren und in Kupferoxyd-Ammoniak auszeichnet; um sie darzustellen, wird das Holz zuerst mit verdünnter Kalilauge behandelt, dann wiederholt mit Salzsäure zuletzt mit concentrirter Säure, dann mit Kupferoxyd-Ammoniak und zuletzt mit kaltem Schwefelsäurehydrat behandelt.

Vateria, *V. indica* giebt ein halbflüssiges Harz, das zu dem Peyniefirniss dient und an der Luft bald erhärtet. Es kommt von Malabar.

Vaugnerit [6]) nennt Fournet eine grobkörnige Varietät des Diorit aus dem Gneiss von Vaugneray (Departement du Rhone), die reich an weissem Oligoklas schwarzgrüner Hornblende und braunschwarzem Glimmer ist.

Vauqueline nannten Pellétier und Caventou zuerst das Alkoloid der Krähenaugen, das später von Buchner Strychnin genannt ward.

Pallas nannte einen in der Oelbaumrinde enthaltenen krystallinischen aber nicht weiter untersuchten Stoff Vauqueline. Beide Namen wurden dem Chemiker Vauquelin zu Ehren gewählt.

Vauquelinit, hemiprismatischer Oliven-Malachit, hemiprismatischer Melanochlor-Malachit, Bleichlorit, *Vauqueline*, *Plomb chromé*, *Chromate of Lead and Copper*, $3 CuO . 2 CrO_3 + 2 (3 PbO . 2 CrO_3)$ nach der Analyse von Berzelius [7]) des von Beresowsk am Ural. Es bildet dieses Mineral sehr kleine Zwillinge klinorhombischer tafelartiger Krystalle, oder traubige und nierenförmige Aggregate und Ueberzüge, findet sich auch derb. Es ist schwärzlich grün bis dunkel olivengrün, hat zeisiggrünen Strich, ist wachsartig glänzend und an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig, hat die Härte = 2,5 bis 3,0 und das specif. Gewicht = 5,5 bis 5,8.

[1]) Phil. Mag. and Annal. T. VI, p. 281; T. VII, p. 284; Pogg. Annal. Bd. XIX, S. 147. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. LXIV, S. 81. — [3]) Dessen Handb. d. Min. S. 184. — [4]) Dessen Elem. d. Min. 5. Aufl., S. 383. — [5]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 862; Jahresber. 1859, S, 538. — [6]) Annal. des mineral. [4.] T. XIX, p. 149. — [7]) Dessen Afhandl. i Fis. Bd. VI, S. 246 und Schweigg. Journ. Bd. XXX, S. 393.

Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, schwillt es etwas an, schmilzt dann unter starkem Aufschäumen zu einer dunkelgrauen metallisch glänzenden Kugel, die von kleinen Bleikörnern umgeben ist; mit Borax und Phosphorsalz geschmolzen, giebt es grüne Gläser, welche in der Reductionsflamme, besonders bei Zusatz von Zinn roth werden, mit Soda ein grünes, kalt gelbes Glas, welches in Wasser aufgelöst dasselbe durch chromsaures Natron gelb färbt. In Salpetersäure löst es sich auf, die Lösung ist grün, während ein gelber Rückstand bleibt. *K.*

Vegetabilisches Alkali, syn. kohlensaures Kali oder Pottasche.

Vegetabilisches Elfenbein, s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 765.

Veilchenblumen s. Viola odorata.

Veilchencamphor, syn. Veilchenwurzelcamphor.

Veilchenöl. Unter diesem Namen kommt eine Lösung des flüchtigen Veilchenöls in fettem Oel besonders aus Südfrankreich in den Handel, und wird als Parfüm verwendet. (Ueber die Darstellung s. ätherische Oele Bd. V, S. 642.)

Veilchensäure s. Violensäure.

Veilchenwurzel, florentinische. Die Wurzel von *Iris florentina* L. (*Rad. Ireos flor.*), welche in der Nähe von Florenz gebaut und von dort in den Handel gebracht wird. Diese Wurzel zeichnet sich durch ihren veilchenähnlichen Geruch aus, sie enthält Stärkmehl, scharfes fettes Oel und ein festes ätherisches Oel, welches letztere durch Destillation mit Wasser erhalten wird. Dieses feste ätherische Oel, das Stearopten der Veilchenwurzel, ist auch als Veilchenwurzelcamphor oder Irin bezeichnet; seine empirische Zusammensetzung ist nach Dumas[1]) C_4H_4O; es ist fest, bildet perlmutterglänzende Krystallblättchen und hat einen angenehmen Veilchengeruch. *Fe.*

Veilchenwurzelcamphor, Veilchenwurzelöl, s. unter Veilchenwurzel.

Vellarin. Ein nicht genauer untersuchter Bestandtheil der *Hydrocotyle asiatica*, einer Pflanze welche mit vielem Erfolg gegen *Lepra tuberculosa* überhaupt gegen verschiedenartige Geschwüre, gegen Syphilis, Scropheln u. s. w. verwendet werden soll. Der wirksame Bestandtheil dieser Pflanze, welche auf tamulisch *Vâllarai* heisst, soll ein ölförmiger Körper sein, den Lépin[2]) nach dem Namen der Pflanzen Vellarin genannt hat. Die ganze Pflanze getrocknet soll 0,86 Proc., die trockenen Blätter 0,15 Proc., die trockenen Wurzeln, 1,1 Proc. Vellarin enthalten. Das Vellarin ist ein dickes blassgelbes Oel von bitterem gewürzhaften und anhaltendem Geschmack; es bildet mit Wasser eine Emulsion, es ist auch in schwachem Alkohol, in Aether in flüchtigen und fetten Oelen löslich; es ist neutral, löst sich aber in Ammoniak, Säuren fällen es aus dieser Lösung unverändert; in Kalilauge ist es unlöslich; in Salzsäure löst es sich theilweise, Schwefel-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 159. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXVII, p. 47; Pharm. Centralbl. 1855, S. 542.

säure schwärzt es, durch Salpetersäure wird es zerstört. Auch an der Luft wird es verändert und dicker. *Fe.*

Venensteine, Phlebolithen, sind Concretionen von runder ovaler oder auch wohl walzenförmiger Gestalt, und von der Grösse eines Hanfkorns bis zu jener einer Erbse, die entweder frei in den Venen liegen, oder darin eingekeilt festsitzen. Die Venensteine kommen bald vereinzelt, bald in grosser Menge vor Allem in den Venen des Beckenraumes d. i. der Blasen- Scheiden- Uterin- und der Mastdarmgeflechte häufig bei alten Personen vor, zuweilen aber auch bei jüngeren Individuen, und ausser den oben angeführten Regionen bisweilen in der Milz und als sandartige Concretionen in den Zellenräumen gewisser Teleangiectasieen.

Die Venensteine sind von weisser oder weisslichgelber Farbe, zeigen auf dem Durchschnitt einen concentrisch geschichteten Bau, und bestehen aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk mit etwas Magnesia und einer organischen Grundlage. Aus den zahlreichen chemischen Analysen von Venensteinen heben wir beispielsweise zwei heraus. Die Concretion aus der Vene des Uterus einer Frau bestand nach John aus phosphorsaurem Kalk, kohlensaurem Kalk, membranöser Materie und Spuren von Chloriden[1]. — Schlossberger untersuchte einen Venenstein von der Grösse einer kleinen Bohne aus der erweiterten *Vena vesicalis* eines 22jährigen Mannes. In der Mitte zeigte der Stein eine kleine Höhlung, die verschiedenen Schichten waren gelblichweiss und brüchig, und das Bindemittel schien eine eiweissartige Substanz zu sein, es wurde durch concentrirte Salzsäure violett und löste sich in Essigsäure fast völlig auf. In 100 Thln. dieser Concretion waren enthalten: phosphorsaurer Kalk 50,1, phosphorsaure Magnesia 13,7, kohlensaurer Kalk 8,3, organische Materie 20,4, Wasser 6,1[2].

Die Bildung der Venensteine ist vorzugsweise durch Verlangsamung des Blutlaufs in erweiterten Venen bedingt. Wahrscheinlich bildet sich zuerst ein kleines Blutgerinnsel in der Vene, um welches sich dann in concentrischen Schichten ein der inneren Gefässhaut analoges Gebilde aus dem Blutplasma absetzt. Dieses verknöchert in der Ordnung, in welcher es sich bildete, während der aus Blutcoagulum bestehende Kern allmälig verschrumpft und häufig eine Lücke im Centrum des Venensteins zurücklässt. Im Allgemeinen gelten demnach auch hier die für die Bildung thierischer Concretionen (vergl. d. Art.) ermittelten Gesetze. *G.-B.*

Venetianer Lack oder Venetianer Roth, Florentiner Lack heissen auch die unter vielen anderen Namen vorkommenden Rothholzlacke (s. unter Lackfarben Bd. IV, S. 750).

Venetianerweiss, syn. Bleiweiss, häufig wird ein reines oder mit sehr wenig Schwerspath versetztes Bleiweiss so bezeichnet (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 88).

Venetianische Kreide, syn. Steatit (s. Bd. VIII, S. 230).

Venetianische Seife s. Seife spanische, Bd. VII, S. 780.

[1] Schweigg. Journ. Bd. LXVI, S. 217.
[2] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 255.

Ventilation[1]). Unter Ventilation versteht man den Wechsel der Luft in geschlossenen Räumen. Dieser Wechsel wird in allen jenen Fällen zum Bedürfniss, wo die Luft eine Veränderung in diesen Räumen erleidet, in deren Folge ihre Zusammensetzung eine andere, als die der atmosphärischen Luft wird (vergl. Atmosphärische Luft). Diese Veränderungen können 1. durch Beimischung von Gasen und Dämpfen oder von dunst- und staubförmigen Stoffen, welche der atmosphärischen Luft fremd sind, oder 2. durch Vermehrung oder Verminderung der normalen Bestandtheile der atmosphärischen Luft erfolgen.

Die Ventilation wird vorwaltend immer in ihren Beziehungen zu menschlichen Wohnungen aufgefasst; es wird zweckmässig sein, auch hier von diesem allgemeinsten Standpunkte auszugehen.

Eine Beimischung fremder Stoffe zu den normalen Bestandtheilen nehmen wir grossentheils durch unsere Sinne, Geruch, Gefühl, Geschmack und Gesicht, wahr. Namentlich ist der Geruchssinn für viele Stoffe sehr empfindlich, und wir riechen z. B. Spuren von ätherischen Oelen, welche sich jedem anderen Nachweise entziehen. Andere Stoffe erregen nicht so sehr den Geruchssinn, als sie sich durch andere physiologische Wirkungen bemerkbar machen. Kohlenoxydgas wirkt auf keinen unserer Sinne, aber in einer Luft, welche nur 1 bis 2 Proc. dieses Gases enthält, sterben Menschen und Thiere. Wenn einige Grane Veratrin in offener Reibschale zu Pulver zerrieben werden, so werden Alle zum Niesen gereizt, welche im Zimmer anwesend sind. Andere Stoffe (z. B. die Producte der Destillation glycerinhaltiger Fette, Holzrauch etc.) wirken mehr auf die Schleimhaut der Augen und reizen diese zu Thränen und Entzündung. Andere Dämpfe und staubförmige Stoffe in der Luft wirken auf den Geschmack (z. B. Aloëstaub). Wir halten jede Luft, welche auf unsere Sinne oder unser Befinden anders als atmosphärische Luft wirkt, mit Recht für verunreinigt.

Gegen diese Arten von Verunreinigung der Luft in unseren Wohnräumen kann die Ventilation allein meistens nur sehr unvollkommen ankämpfen. Wir verfahren viel besser, wenn wir von vornherein die Mittheilung solcher Stoffe an die Luft unserer Wohnräume verhüten, als wenn wir hintennach die Folgen einer zugelassenen Verunreinigung durch Ventilation wieder zu beseitigen streben. Ohne durchgreifende Reinlichkeit helfen in einem Hause alle Ventilationsvorrichtungen wenig, und das eigentliche Feld der Ventilation beginnt erst da, wo die Reinlichkeit durch rasche Entfernung oder sorgfältigen Verschluss luftverderbender Stoffe nichts mehr zu leisten vermag.

Wenn man von der Nothwendigkeit einer künstlichen Ventilation zur Reinhaltung der Luft spricht, so ist die Handhabung der grössten Reinlichkeit als selbstverständlich vorauszusetzen. Gegen die Verunreinigung der Luft aber durch die Ausscheidungen der Lungen und der Haut der Menschen vermag die Reinlichkeit nichts mehr auszurichten;

[1]) Literatur: Pettenkofer, Abhandl. d. naturw.-techn. Commission d. Bayr. Akad. 1858, Bd. II, S. 19 u. 69. — Grassi, Etude comparative des deux syst. de chauff. et ventilation à l'hôtel la Riboisière, Paris 1856, Rignoux. — Grassi, Ventilation et chauffage à l'hopital Necker, Annales d'hygiène publ. 1857 u. folgd. Jahrgänge. — Degen, Ingenieur, Ueber den Bau von Krankenhäusern. — Lenz, Ueber Ventilation in unseren Klimaten; Mémoires de l'Acad. de St. Petersbourg [7.] T. VI, Nro. 1.

gegen diese, gegen die Folgen der Respiration und Perspiration ist die Ventilation deshalb vorzugsweise zu richten.

Die wesentlichsten Ausscheidungsstoffe unserer Lungen und unserer Haut, so weit sie in die Luft übergehen, sind Kohlensäure und Wasser. Gleichzeitig mit diesen gehen stets auch noch geringe Mengen organischer Dämpfe in die Luft über, die sich bei einiger Anhäufung theils sofort, theils nach einiger Zeit, wenn sie in Zersetzung übergehen, durch den Geruch bemerkbar machen. Eine Luft, welche bereits die Gegenwart von Ausdünstungsstoffen durch den Geruch verräth, kann nicht mehr für rein und gesund gehalten werden.

Die Wirkungen der Luft in geschlossenen von Menschen bewohnten Räumen sind vielfach noch in Dunkel gehüllt. In der Luft eines gedrängt vollen Raumes, wo wir so häufig Symptome von Eingenommenheit des Kopfes bis zum Erbrechen ja selbst bis zur wirklichen Ohnmacht wahrnehmen, fehlt es weder an Sauerstoff, noch ist entfernt ein solches Uebermaass von Kohlensäure vorhanden, dass die Störungen in unserem Befinden dadurch erklärlich würden. Ich kenne nur zwei Ursachen, die in solchen Fällen besonders wirksam gedacht werden können. Die erste und wahrscheinlich wesentlichste Ursache ist die Störung, welche der regelmässige Abfluss der Wärme aus unserem Körper erleiden muss. Dieser Abfluss erfolgt bekanntlich durch den Athem und durch die Haut. Wir verlieren auf diesen beiden Wegen die in jedem Augenblick erzeugte Körperwärme auf dreierlei Art, durch Leitung, durch Verdunstung und durch Strahlung, und im normalen Zustande besitzt unser Blut unter den wechselvollsten äusseren Umständen, unterm Aequator und im Polarlande stets die gleiche Temperatur. Die drei Arten des Wärmeverlustes können für einander bis zu einem gewissen Grade vicariren, obwohl keine — wenigstens nicht für längere Zeit — gänzlich aufgehoben werden darf, wenn die Gesundheit bestehen soll. Nun steigt aber durch Ueberfüllung eines Raumes mit Menschen die Temperatur und der Wassergehalt der Luft, und die seitliche Strahlung vermindert sich, ja sie wird durch das Nebeneinanderstellen sehr vieler gleich warmer Körper nahezu aufgehoben. Wer in einem Gedränge in der Nähe einer Wand steht, hält es deshalb länger aus, als wer mitten in einem Menschenknäuel steht, weil er noch Wärme nach der kalten Wand hin ausstrahlen kann. Wenn wir die schwüle Luft mit einem Fächer bewegen, so kühlt uns die bewegte Luft, ohne dass sie kühler oder trockener wird, als die unbewegte, weil wir die Abkühlung durch Leitung und Verdunstung durch die raschere Bewegung der Luft vermehren. Aus dem nämlichen Gesichtspunkte ist die Wirkung der Kleidung und der Temperatur des Raumes zu betrachten.

Neben der Störung im Abfluss der Wärme nach aussen ist wahrscheinlich noch ein anderer Umstand von Einfluss, nämlich der gehinderte Abfluss gewisser organischer Dämpfe. Der Athem, die Hautausdünstung haben einen specifischen Geruch. So viel wir bis jetzt von den riechenden Substanzen der Hautausdünstung wissen, befinden sich Stoffe darunter (wie z. B. Buttersäure, Baldriansäure), die eine sehr geringe Tension haben, deren Dampf mithin in kleinster Menge ein grosses Luftvolumen zu sättigen vermag. Ist diese Sättigung eingetreten, was bei der geringen Tension in sehr kurzer Zeit der Fall sein wird, so vermag die Luft unserem Körper nichts mehr davon ab-

zunehmen, und es ist gar nicht undenkbar, ja sogar sehr wahrscheinlich, dass die empfindlichen Nerven des Menschen das Aufhören dieses normalen Verlustes empfinden. Als Beleg für diese Ansicht kann angeführt werden, dass dem Menschen die Luft eines Kuhstalles trotz einer grösseren Menge Kohlensäure reiner dünkt, als die Luft mancher menschlichen Wohnstuben, obwohl in dieser weniger Kohlensäure und mehr Sauerstoff enthalten ist.

Dieses Urtheil über gute und schlechte Luft, so berechtigt es durchschnittlich sein mag, ist aber immer nur ein subjectives, und es ist nothwendig, sich auch um ein objectives Maass für die Beantwortung der Frage umzusehen, in wie weit eine Luft durch Respiration und Perspiration verdorben ist. Man kann verschiedene Wege einschlagen, die Luft bewohnter Räume mit der reinen freien Atmosphäre zu vergleichen. Man könnte die Veränderungen des Gehaltes an Wasser, Kohlensäure, Sauerstoff oder organischen Substanzen zum Ausgangspunkt wählen. Der Wassergehalt der Luft wird nur ein unsicheres Maass für die Grösse der Respiration und Perspiration und deren Einfluss auf die Zimmerluft abgeben, weil der Wassergehalt der Luft ohnehin sehr grossen Schwankungen unterliegt und die hygroskopische Eigenschaft unserer Baumaterialien, Wände und Zimmereinrichtungen unübersteigliche Hindernisse bereiten würde. Die Menge organischer Stoffe in der Luft würde allerdings einen guten Maassstab abgeben, aber leider besitzen wir noch keine genaue Methode, die geringen Mengen derselben quantitativ auch nur annähernd richtig zu bestimmen. Die Verminderung des Sauerstoffgehaltes durch das Athmen von Menschen in einem Zimmer ist gleichfalls so unbedeutend, dass sie nach unseren bisherigen Methoden nicht mit der erforderlichen Sicherheit gemessen werden kann. Den besten Anhaltspunkt giebt die Kohlensäure, deren Gehalt in der freien Atmosphäre äusserst gering ist und nach den Beobachtungen von Saussure und Anderen nur zwischen 4 bis 6 Zehntausend-Volumtheilen beträgt. Mit Ausnahme der zur Beleuchtung dienenden Flammen haben wir in menschlichen Wohnungen für gewöhnlich keine anderen Quellen zur Vermehrung der Kohlensäure in der atmosphärischen Luft, als die in ihr athmenden und lebenden Menschen — jedenfalls lassen sich alle übrigen Quellen der Kohlensäure leicht ausschliessen oder wie bei den Flammen in Rechnung ziehen. Wenn man die Kohlensäure als Maassstab für die Güte einer Zimmerluft annimmt, so darf man damit nicht sagen wollen, als sei die Anhäufung der Kohlensäure in einem Raume das allein oder auch nur das vorwaltend Schädliche, die Kohlensäure ist nur ein Maassstab, mit dem wir alle sonstigen Veränderungen der Luft gleichzeitig bemessen — vorausgesetzt, dass dieselben lediglich durch Respiration und Perspiration erfolgen. Unter dieser Voraussetzung ist die Vermehrung der Kohlensäure ein Maass dafür, wie vielfach eine vorhandene Luft schon in den Lungen der Anwesenden sich befunden und ihre Körperoberfläche umflossen hat, denn alle übrigen Veränderungen sind proportional der Kohlensäureentwickelung.

Es lässt sich nun fragen, wie hoch die Kohlensäuremenge in einer Luft in Folge von Respiration und Perspiration steigen darf, um die Luft noch für gut erklären zu können. Man hat hierüber mancherlei Ansichten aufgestellt — die Einen toleriren einen Kohlensäuregehalt der Luft bis zu 5 Tausendtheilen des Volums, Andere haben engere Grenzen gezo-

gen und wollen eine Luft nur für gut erklären, wenn sie nicht mehr als 2 bis 3 Tausendtheile Kohlensäure enthält. Pettenkofer stellte eine Reihe von Untersuchungen über den Kohlensäuregehalt der Luft in verschiedenen Wohnräumen an, theils in solchen, deren Bewohner sich sehr behaglich und gesund befinden, theils in solchen, welche unser subjectives Gefühl, unsere Sinne und die ärztliche Erfahrung als etwas Abnormes bezeichnen. Diese Untersuchungen, welche zum grösseren Theil in seiner Schrift über den Luftwechsel in Wohngebäuden (München, Cotta'scher Verlag 1858) enthalten sind, haben ergeben, dass 1 pro mille Kohlensäure die Grenze zwischen guter und schlechter Luft bezeichnet. Eine Luft, welche in Folge von Respiration und Perspiration 2 pro mille Kohlensäure enthält, macht bereits auf jeden an Reinlichkeit gewöhnten Menschen den Eindruck einer verdorbenen Luft, und wenn Schriftsteller angeben, dass die Luft eines Zimmers bis zu 5 Tausendtheilen Kohlensäure enthalten könne, und noch als gute Luft anerkannt werden müsse, so haben diese entweder den Kohlensäuregehalt einer Luft, die sie für gut oder schlecht erklären, nicht oder unrichtig untersucht, oder es fehlt ihnen der leibliche Sinn des Geruches. Pettenkofer und auf seine Veranlassung hin Oertel[1]) haben eine Reihe von Bestimmungen in verschiedenen Localitäten Münchens ausgeführt, welche diesen Erfahrungssatz hinlänglich begründen.

Man fand in einer Privatwohnung am Tage	0,54	pro mille Kohlens.
nach mehrstündigem Aufenthalte	0,65	„ „
	0,61	„ „
	0,64	„ „
	0,68	„ „
	0,74	„ „
	0,87	„ „
im Mittel	0,68	„ „
in einem Schlafzimmer bei Nacht und geschlossenen Fenstern	2,30	„ „
bei theilweise offenem Fenster	0,82	„ „

Die folgende Zusammenstellung enthält die Mittelzahlen für die Kohlensäure in der Luft grösserer von mehreren Menschen bewohnten Räumen nach den Untersuchungen von Oertel:

Allgemeines Krankenhaus im Februar	2,32	pro mille
„ „ „ April	1,43	„ „
Gebärhaus	2,23	„ „
Pfründeanstalt auf dem Kreuz	2,26	„ „
„ im Heiligengeist-Spital	3,07	„ „
Frohnveste	2,47	„ „
Polizeigefängnisse Anfangs April	3,34	„ „
„ Ende April	2,61	„ „
Strafarbeitshaus Anfangs Juni	1,31	„ „
„ Ende Juni	1,86	„ „
Protestantische Schule im Juli	4,10	„ „
„ „ im März	5,67	„ „
Mädchenschule im Herzogspital im Juli	2,00	„ „
Wilhelmsgymnasium im Juli	2,29	„ „
„ im März	5,58	„ „

[1]) Kunst- u. Gewerbebl. f. Bayern 1863, S. 449.

Hofgartencaserne im September	2,78	pro	mille
Türkengrabencaserne im November	4,95	„	„
Alte Jägercaserne im October	3,62	„	„
Kürassiercaserne im October	4,29	„	„
Hauptwache im März	5,36	„	„
Gendarmerielocal im März	3,17	„	„

Die in der vorhergehenden Tabelle aufgeführten Mengen von Kohlensäure sind fast sämmtlich weit unter der Menge, welche manche Autoren, die über Ventilation geschrieben haben, noch gestatten würden. Durchgehends erwies sich aber bei den zahlreichen Untersuchungen Oertel's, dass 1 pro mille Kohlensäure wirklich als die Grenze zwischen guter und schlechter Zimmerluft angenommen werden darf. Bei 2 pro mille Kohlensäure trug die Luft stets schon sehr wahrnehmbar alle Kennzeichen der Verdorbenheit an sich. —

Was unter den Umständen, unter denen diese Kohlensäurebestimmungen gemacht werden, von jeher höchst auffallend war, ist der Umstand, dass die gefundene Menge Kohlensäure ganz auffallend geringer ist, als von den im Raume athmenden Personen während einer bestimmten Zeit erzeugt worden ist. Man kann für einen Menschen durchschnittlich $\frac{1}{2}$ Liter Luft auf einen Athemzug, und 12 Athemzüge in der Minute rechnen. Die ausgeathmete Luft enthält etwa 4 Proc. Kohlensäure. Hiernach lässt sich leicht annähernd berechnen, wie viel ein Mensch in einer Stunde der Luft eines Raumes bloss durch den Athem Kohlensäure mittheilt. Es fragt sich nun, wie diese Kohlensäure aus dem Raume verschwindet. Wären unsere Wohnungen hermetisch abgeschlossen, so könnte die Kohlensäure nicht verschwinden, das schnellere oder langsamere Verschwinden der Kohlensäure ist mithin zugleich ein Maassstab für die Communication der Luft unserer Wohnungen mit der freien Atmosphäre. Die Wege, auf denen sich die Kohlensäure aus einem Raum entfernt, sind wesentlich zweierlei, erstens durch Diffusion, zweitens durch Luftwechsel. Der Einfluss der Diffusion ist bei der geringen Menge Kohlensäure in der Zimmerluft (also bei dem geringen Diffusionsüberdruck der Zimmerluft gegen den Kohlensäuredruck der freien Atmosphäre) nicht bedeutend: gewiss $\frac{9}{10}$ der verschwindenden Kohlensäure werden durch den Luftwechsel entführt.

Es fragt sich nun, wie man sich den Luftwechsel in einem Zimmer mit geschlossenen Fenstern und Thüren vorstellen soll? Vor Allem muss man sich von der irrigen Vorstellung lossagen, als könnte man einen Raum von 1000 Cubikfuss Inhalt, wenn seine Luft verdorben ist, mit 1000 Cubikfuss Luft wieder vollständig reinigen. Das wäre nur möglich, wenn sich die eindringende frische Luft mit der verdorbenen und fortgehenden nicht mischen würde, wenn die reine Luft die verdorbene einfach verdrängen würde. Ein richtiges Bild gewinnt man, wenn man sich ein Gefäss z. B. ein grosses Fass mit einer Zufluss- und Abflussröhre denkt. Das Fass enthalte eine gefärbte Flüssigkeit, welche in fortwährender Bewegung erhalten werden kann. Durch die Zuflussröhre führe man eine ungefärbte Flüssigkeit ein, welche sich mit der gefärbten Flüssigkeit mischt, diese fliesst in dem Maasse ab, als die ungefärbte Flüssigkeit zuströmt. Wenn die Farbe intensiv ist, so werden wir ganz erstaunlich oftmal den Inhalt des Fasses von ungefärbter Flüssigkeit brauchen, bis das Ablaufende nicht

mehr gefärbt erscheint. Die Entfernung der gefärbten (unreinen) Flüssigkeit gelingt eben nur durch eine sehr allmälig fortschreitende Verdünnung. Da die Beweglichkeit und Mischbarkeit luftförmiger Körper noch viel grösser ist und leichter von Statten geht als bei tropfbar-flüssigen, so kann man von vornherein annehmen, dass die Reinigung einer verdorbenen Zimmerluft enorme Mengen frischer Luft consumiren wird. Eben daraus geht auch hervor, dass kleinere Räume schneller und mit verhältnissmässig viel weniger Luft wieder rein gelüftet werden können als grosse, auch in dem Fall dass die Menge der Verunreinigung gleich gross ist.

Unter der Voraussetzung, dass die einströmende frische Luft sich sofort mit der vorhandenen unreinen Luft eines Raumes mische (was auch durch directe Bestimmungen der Kohlensäure der Luft an verschiedenen Punkten des Raumes leicht als richtig erwiesen werden kann) und dass die Abnahme der Kohlensäure vorwaltend durch solchen Luftwechsel erfolge, hat man an der Abnahme der Kohlensäure in einer Zimmerluft einen sicheren Maassstab für den stattfindenden Luftwechsel. Wenn man in einem Zimmer oder in einem Saale Kohlensäure (aus doppelt-kohlensaurem Natron und Schwefelsäure) entwickelt, und nachdem die Entwickelung beendigt ist von Zeit zu Zeit die Kohlensäure in der Luft nach Pettenkofer's Methode bestimmt, so kann man die beobachtete Abnahme der Kohlensäure in ein cubisches Maass für die zufliessende frische Luft verwandeln, welche nothwendig war um durch Mischung diese Verdünnung hervorzubringen. Seidel hat hierfür folgende Formel aufgestellt:

Wenn m das Volum Zimmerluft, p deren anfänglicher Kohlensäuregehalt pro mille, ferner a der Kohlensäuregehalt des Volums m nach einer bestimmten Zeit, ferner q der Kohlensäuregehalt der frischen Luft ist, so findet man das Volum frischer Luft y, welches inzwischen einfliessen musste, um den Kohlensäuregehalt des Volums m von p auf a zu erniedrigen, in folgender Weise ausgedrückt:

$$y = 2{,}30258 \ldots m \,.\, Log\, \frac{p - a}{a - q}.$$

Log bedeutet den tabulären Logarithmus, welcher als Differenz zweier Logarithmen gefunden wird:

$$Log\, \frac{p - a}{a - q} = Log\,(p - a) - Log\,(a - q).$$

Diese Methode, den freiwilligen Luftwechsel in einem gegebenen Raum zu bestimmen, leidet an dem Gebrechen, dass der Verlust an Kohlensäure in Folge von Diffusion nicht mit in Rechnung gezogen, sondern die ganze Abnahme so betrachtet wird, als erfolgte sie lediglich durch Verdünnung mit frischer Luft. In der Praxis hat sich aber gezeigt, dass der Maassstab trotz dieser Ungenauigkeit doch sehr brauchbare Resultate liefert, und dass der Kohlensäureverlust eines Wohnraumes durch Diffusion nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

Pettenkofer hat auf diese Art die wesentlichsten Einflüsse, welche sich bei der natürlichen Ventilation unserer Wohnräume geltend machen, untersucht [1]). — Den hervorragendsten Einfluss übt die Differenz der Temperatur im Zimmer und im Freien.

Das Zimmer, in welchem Pettenkofer seine Versuche machte,

[1]) Siehe dessen: Luftwechsel in Wohngebäuden S. 78.

hatte etwa 75 Cubikmeter Luftraum. Bei einer Temperaturdifferenz von 20° C. betrug der Luftwechsel in 1 Stunde 95 Cubikmeter; ein anderes Mal bei 19° C. Differenz 75, ein drittes Mal bei nur 4° C. Differenz 22 Cubikmeter. Je geringer die Temperaturdifferenz desto geringer der Luftwechsel.

Eine Vergrösserung der Temperaturdifferenz ist wirksamer auf die Ventilation als das Oeffnen eines Fensters. Als Pettenkofer an dem Tage, wo die Temperaturdifferenz nur 4° C. und die freiwillige Ventilation 22 Cubikmeter betrug, zuletzt einen Fensterflügel öffnete (etwa 8 Quadratfuss Fläche) stieg die Ventilation per Stunde auf 42 Cubikmeter.

Um zu sehen, in wie weit der Luftwechsel durch die Spalten an Thüren und Fenstern, und wie weit auf anderen Wegen (z. B. durch die Poren der Wände) erfolgt, wurde der Versuch bei 19° C. Temperaturdifferenz wiederholt, nachdem alle Spalten an Fenstern und Thüren mit dickem Papier und Kleister verklebt worden waren. Das erste Mal betrug der stündliche Luftwechsel im Zimmer 75, das zweite Mal 54 Cubikmeter, das Verkleben bewirkte somit eine Abnahme des Luftwechsels um 21 Cubikmeter pro Stunde. Aber der Luftwechsel war immer noch grösser, als bei dem Versuch, wo die Temperaturdifferenz nur 4° C. betrug, und wo selbst bei einem geöffneten Fensterflügel die Ventilation sich nur bis zu 42 Cubikmeter erhob [1]). Man sieht, dass das Oeffnen eines Fensters einen sehr verschiedenen Werth für die Ventilation je nach der Temperaturdifferenz haben muss. Nichts desto weniger sehen wir in unseren Thüren und Fenstern die besten Mittel, den natürlichen Luftwechsel zu unterstützen und zu reguliren.

Pettenkofer hat auch eine directe Beobachtung angestellt, um eine Vorstellung über den Einfluss des Feuers in einem Ofen zu gewinnen, der vom Zimmer aus geheizt wird. Die Ventilation des Zimmers betrug bei vorausgehenden Versuchen, während welcher die Communication der Zimmerluft mit dem Kamin möglichst abgesperrt war, 54 Cubikmeter pro Stunde. Als im Ofen ein lebhaftes Feuer angemacht wurde, erhob sich der natürliche Luftwechsel unter sonst gleichen Umständen auf 94 Cubikmeter per Stunde, was eine Zunahme von 40 Cubikmeter ergiebt. Man kann hieraus den Werth des Zuges in einem Ofen für die Ventilation bemessen, der durchschnittlich viel zu hoch angeschlagen wird. Für eine oder zwei Personen kann derselbe noch einen Werth haben, aber für Locale, in denen eine grössere Anzahl Menschen sich aufhalten soll, sinkt der Werth zur Bedeutungslosigkeit herab. Selbst der grösste Zimmerofen führt in einer Stunde, während er lebhaftes Feuer hat, nicht über 90 Cubikmeter aus dem Zimmer nach dem Kamin.

Neben Temperaturdifferenz und Grösse der Oeffnungen in den Wohnräumen hat auch noch die Geschwindigkeit der Luft im Freien einen Einfluss auf die Ventilation unserer Wohnungen. Es ist eine alte Erfahrung, dass man viel mehr heizen muss, wenn es kalt und windig, als wenn es kalt und windstill ist, und dass bei Sturm der Zug der Essen viel lebhafter ist, als bei ruhiger Luft. Beobachtungen über die

[1]) Wenn die armen Leute im Winter bei geschlossenen Fenstern frieren, so leiden sie nicht bloss von Kälte, sondern auch von sehr schlechter Luft.

wirklichen Unterschiede in der Ventilation ein und desselben Wohnraumes bei ein und derselben Temperaturdifferenz aber verschiedenen Windstärken im Freien liegen bisher nicht vor.

Von besonderer Wichtigkeit für den Luftwechsel in den Wohnungen ist zuletzt noch die grössere oder geringere Porösität des Baumaterials. Die Poren im Stein, im Mörtel, im Holz, in den Tapeten sind zwar klein aber bedeutend an Zahl, sie summiren sich für ein ganzes Zimmer zu einem sehr respectablen Querschnitt, der einem beständig offenen Fenster gleich zu achten ist. Ist die Wohnung feucht, d. i. sind die Poren mit Wasser verstopft, so ist der Luftwechsel um das geringer. Wäre bei dem Versuch, den Pettenkofer bei verklebten Thür- und Fensterspalten angestellt hat, das Baumaterial weniger porös gewesen, so wäre das Resultat jedenfalls viel geringer ausgefallen. Dieser Umstand darf bei Versuchen über den Luftwechsel in verschiedenen Gebäuden nie ausser Acht gelassen werden. Pettenkofer hat gezeigt (a. a. O.), dass durch ein Stück Wand aus Ziegelstein und Mörtel von 2 Fuss Höhe, 2 Fuss 6 Zoll Breite und 1 Fuss 2 Zoll Stärke sich mit Leichtigkeit so viel Luft blasen lässt, dass diese in einem engen Rohr vor ihrem Austritt zusammen gesammelt mit Leichtigkeit ein Kerzenlicht ausbläst. Eine fast Jedermann zugängliche Beobachtung über die Permeabilität der Wohnungen für Luft kann man an der Decke mancher Zimmer machen, in welchen die Luft zeitweise rauchig oder russig ist. Dort sieht man nach einiger Zeit Balken und Latten sehr deutlich abgezeichnet; so weit Balken und Latten über dem Mörtel der Weissdecke liegen, erscheint diese viel weniger geschwärzt, als an den Stellen, welche Zwischenräumen entsprechen, und auffallend dunkler gefärbt sind. Balken und Latten sind als eine Vermehrung des Widerstandes für den Durchgang der Luft zu betrachten. Und so wie in den Zwischenräumen mehr Luft durchgeht, setzt sich dort auch mehr Russ und Rauch ab, und deshalb erscheinen diese Stellen mehr geschwärzt.

Man kann somit vier Momente als wesentlich wirksam beim natürlichen Luftwechsel einer menschlichen Wohnung bezeichnen 1. die Temperaturdifferenz zwischen innen und aussen, 2. die Grösse der sichtbaren nach dem Freien hin offenen Flächen (Thüre und Fenster), 3. den Betrag der unsichtbaren Oeffnungen (die Porosität des Baumaterials) und 4. die jeweilige Windstärke im Freien. — Aus diesen vier Gesichtspunkten geht hervor, dass es unmöglich sein wird, ein Maass anzugeben, wie gross die natürliche Ventilation eines gegebenen Wohnraumes sein wird, ohne nach der Methode Pettenkofer's den Raum zuvor darauf untersucht zu haben.

Hier reiht sich zunächst die Frage an, wie gross denn das Luftbedürfniss eines Menschen eigentlich sei. Im Freien bewegt sich die Atmosphäre durchschnittlich mit solcher Geschwindigkeit, dass wir unter allen Umständen mehr als genug haben. Die Geschwindigkeit schwankt da von der Windstille bis zum Orkan, ein eigentlicher Stillstand kommt gar nicht vor, denn selbst bei Windstille beträgt die Geschwindigkeit noch 2 Fuss in der Secunde. Von dem Hautgefühl eines Gesunden wird die Bewegung der Luft erst wahrgenommen, wenn die Geschwindigkeit derselben 3 Fuss (1 Meter) in der Secunde wesentlich übersteigt. Wer in der ruhigen Luft eines Zimmers seine Hand mit einer Geschwindigkeit von 3 Fuss in der Secunde bewegt, spürt

noch nichts von Zugluft. Die mittlere jährliche Geschwindigkeit der Luft beträgt an vielen Orten (z. B. in München) 10 Fuss in der Secunde. Eine solche Geschwindigkeit ist dem civilisirten Menschen für beständig gewiss unangenehm, und er sucht Schutz dagegen in seiner Wohnung, in welcher er sich mit einer viel geringeren Lufterneuerung begnügt. Um einen Maassstab für den Vergleich des Luftwechsels im Freien und in der Wohnung zu gewinnen, denke man sich ein Zimmer 15 Fuss lang und breit und 15 Fuss hoch, was einen Luftcubus von 3375 Cubikfuss fasst. Wenn dieses für eine Person eben hinlänglich grosse Zimmer eine Ventilation von 3375 Cubikfuss in der Stunde hat, mithin stündlich diese Luftmenge ab- und zufliesst, so kann man sicher sein, dass die Luft, wenn sie nur von einem Menschen benutzt wird, stets vorzüglich gut bleiben wird. Denkt man sich nun ferner dieses Zimmer isolirt in die freie Luft gestellt und zwei gegenüberliegende Wände herausgenommen, so dass die Luft genau in ihrer Windrichtung frei durchstreichen könnte, so findet man, wie viel Luft innerhalb dieses Rahmens einer Wand mit einem Querschnitt von 225 Quadratfuss bei verschiedener Geschwindigkeit im Freien durchgehen würde. Nimmt man die Geschwindigkeit der Windstille (2 Fuss in der Secunde) an, so ergiebt sich, dass in der Minute 27000 Cubikfuss zu- und abströmen würden, mithin in einer Stunde 1620000 Cubikfuss. Nimmt man aber gar die mittlere Geschwindigkeit der Luft (10 Fuss in der Secunde) an, so erhält man für diesen Raum einen Luftwechsel von 135000 Cubikfuss in der Minute und von 8100000 in der Stunde. Für diesen gegebenen Raum eines Zimmers beträgt somit der Luftwechsel im Freien stündlich das 480fache des Inhalts noch bei Windstille, und das 2400fache bei mittlerer Geschwindigkeit der Atmosphäre. Hieraus ist zunächst zu ersehen, wie verhältnissmässig gering der Luftwechsel in unseren best ventilirten Wohnräumen gegenüber dem Luftwechsel im Freien zu sein braucht, und wie bescheiden die Anforderung ist, in einem für Menschen bestimmten Wohnraum pro Stunde und Kopf etwa nur 60 Cubikmeter frischer Luft zuzuführen.

Wie ist es nun anzustellen, um einen Anhaltspunkt zu gewinnen, wie viel Luftzufuhr in einem Wohnraum man für einen Menschen in einer bestimmten Zeit verlangen soll? Pettenkofer hat den Satz aufgestellt: die Menge der durch die Ventilation zuzuführenden Luft muss die Menge der Luft, welche in der gleichen Zeit ausgeathmet wird, wenigstens in dem Verhältniss übertreffen, in welchem der Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft grösser ist, als die Differenz zwischen dem Kohlensäuregehalt der freien Luft und einer Zimmerluft, in welcher der Mensch erfahrungsgemäss auf längere Zeit ohne Unbehaglichkeit sich befinden kann. Der Kohlensäuregehalt der ausgeathmeten Luft beträgt etwa 4 Proc. oder 40 pro mille, der mittlere Kohlensäuregehalt der freien Luft 0,5 pro mille und der Kohlensäuregehalt einer guten Zimmerluft nach Pettenkofer's oben angegebenen Untersuchungen im Durchschnitt nicht über 0,7 pro mille. Hieraus ergiebt sich $\frac{40}{0,2} = 200$. Wenn also ein Mensch oder eine Anzahl von Menschen in einem geschlossenen Raum athmen, so müssen wir das 200fache Volum der ausgeathmeten Luft an frischer Luft in jedem Zeitmoment zuführen, wenn die Luft im Raum stets gut bleiben soll. Wenn hiernach ein Mensch stündlich 300 Liter Luft in einem Zimmer ausathmet,

so müssen demselben in dieser Zeit 60000 Liter oder 60 Cubikmeter frischer Luft zugeführt werden.

In Frankreich hat man einen ganz anderen Weg eingeschlagen; man hat sich die Frage geradezu durch praktische Versuche beantwortet, wozu die Ventilation einiger Spitäler in Paris Gelegenheit gab. Ventilatoren, durch mechanische Kraft in Bewegung gesetzt, treiben Luft durch Röhren in die Krankensäle. Die Menge der in die Röhren einströmenden Luft konnte mit Anemometern genau gemessen werden. Anfangs war man in völliger Unsicherheit darüber, wie viel frische Luft man für einen Kranken in der Stunde verlangen sollte. Man fing damit an, 10 Cubikmeter in der Stunde für jeden Kranken einzuführen; es zeigte sich aber, dass bei dieser Ventilation die Luft in den Sälen einen sehr üblen Geruch hatte. Man stieg dann auf das Doppelte auf 20 Cubikmeter, aber das Resultat war nicht viel besser. Endlich entschloss man sich, so kräftig zu ventiliren, bis die Luft in den Sälen von Jedermann als reine Luft befunden und anerkannt wurde, und man fand, dass hierzu 60 Cubikmeter pro Stunde und Kranken nothwendig waren, mithin dieselbe Menge, welche sich auch bei der Betrachtungsweise von Pettenkofer ergiebt. 60 Cubikmeter pro Stunde werden seitdem in Frankreich unabänderlich von jedem Ventilationsapparat als Minimum für je einen Kranken gefordert.

So geringe dieser Luftwechsel in geschlossenen Wohnräumen gegenüber dem Luftwechsel im Freien ist, so ist er doch viel grösser als man bisher ganz allgemein für nothwendig angenommen hatte. Die bisherige Ungewissheit über die nöthige Luftmenge ist wohl der wesentliche Grund, weshalb die meisten der bisherigen Ventilationsanlagen keinen oder doch nur sehr unbedeutenden Erfolg gehabt haben. Man hat die bisherigen Anlagen gar nie quantitativ auf ihre Wirksamkeit geprüft, sondern stets wesentlich nur qualitativ. Man hatte Oeffnungen, wo frische Luft zuströmen, und Oeffnungen, wo verbrauchte Luft abströmen sollte. Man prüfte nun mit einem Lichte oder anderen leicht beweglichen Körpern, ob die Luft an den ersten herein- und an den zweiten Oeffnungen hinausgehe; war dies der Fall, so sagte man, die Ventilation wirke, — aber um das wie viel kümmerte man sich nicht, — ja man hatte bisher gar nicht gewusst, wie viel man verlangen sollte. — In Zukunft muss die Menge der zu- und abströmenden Luft einen integrirenden Theil der Ventilationsfrage bilden.

Von den Mitteln, welche zur Bestimmung der Grösse des Luftwechsels geboten sind, ist bereits eines erwähnt worden, nämlich die Methode von Pettenkofer, die allmälige Abnahme einer im Raum entwickelten Menge Kohlensäure zu beobachten. Diese Methode lässt nur den Luftwechsel im Allgemeinen erkennen und eignet sich vorwaltend nur zur Bestimmung der freiwilligen Ventilation, aber sie lässt nicht ersehen, wie gross der Luftwechsel an einzelnen Theilen einer Anlage ist, wenn man die Luft z. B. in besonders dafür hergestellten Oeffnungen zu- und abführt. In diesen Oeffnungen oder Canälen, deren Querschnitt gegenüber dem zu ventilirenden Raum immer gering ist, wird die Luft eine so bedeutende Geschwindigkeit haben, dass sie mit dem Anemometer gemessen werden kann. Die besten Anemometer für diese Zwecke sind die von Combes, wie sie der Mechaniker Neumann in Paris anfertigt. Vier kleine Windflügelchen (aus Glimmer oder Aluminium) stehen schief auf einer Axe, und werden durch einen

mehr oder minder starken Luftzug schneller oder langsamer bewegt. Die Axe ist an einer Stelle mit einer endlosen Schraube versehen, welche beliebig mit einem Zählerwerk in und ausser Verbindung gesetzt werden kann, welches die Umdrehungen der Flügelaxe in einer bestimmten Zeit zu zählen gestattet. Der Werth der einzelnen Umdrehungen in Bezug auf die Geschwindigkeit wird empirisch ermittelt, indem man in einer möglichst ruhigen Luft das Instrument eine Zeit lang mit einer bekannten Geschwindigkeit bewegt, und die Anzahl der dadurch in der Zeit bemerkten Umdrehungen ermittelt. Diese Beobachtungen führen zu einer besonderen Formel für jedes einzelne Instrument. Z. B. $V = 0$ Meter $120 + 0$ Meter $090 \times n$. V ist die Geschwindigkeit in 1 Secunde, und n die Anzahl der Umdrehungen der Flügelaxe in derselben Zeit.

Es ist eine häufig auftauchende Frage, ob die zufällig in einem Wohnraume vorhandenen und wirksamen Mittel der Ventilation, die sogenannte natürliche Ventilation, ausreichend sind, oder ob man noch besondere Vorrichtungen für diesen Zweck treffen, ob man sogenannte künstliche Ventilation und welche Art derselben man anbringen soll. Wenn man streng sein will, muss man sagen, dass in allen Fällen, wo trotz der natürlichen Ventilation der Kohlensäuregehalt der Luft des bewohnten Raumes in Folge der Respiration und Perspiration der Menschen über 1 pro mille steigt, die künstliche Ventilation an ihrem Platz sei. Nach dieser strengen und unzweifelhaft richtigen Anschauung müsste die künstliche Ventilation eine bisher nicht gekannte, und deshalb wenigstens vorläufig kaum zu realisirende Ausdehnung erhalten. Es ist deshalb zweckmässig, die Wohnräume in zwei Classen zu theilen. 1. In solche, welche nur kurze Zeit (2 bis 3 Stunden des Tages) zum Aufenthalt von Menschen bestimmt sind, und 2. in solche, welche viel längere Zeit dazu dienen. Es kann allerdings angenommen werden, dass das Einathmen einer schlechten Luft auf kurze Zeit unserem Organismus nicht in dem Grade schädlich sein wird, als wenn es lange Zeit hindurch geschieht, aber es darf doch nie ausser Acht gelassen werden, dass es besser wäre, wenn man die schlechte Luft auch in diesen Fällen vermeiden könnte. Wenn es wirklich erfahrungsmässig constatirt ist, dass uns frische reine Luft nothwendig und dass es in vielen Fällen von einem sichtbar günstigen Erfolg begleitet ist, wenn Jemand, der für gewöhnlich in schlechter Atmosphäre zu leben gezwungen ist, des Tages nur einige Stunden in guter frischer Luft sich aufhält, so kann auch nicht bestritten werden, dass ein mehrstündiger täglicher Aufenthalt in schlechter Luft ebenso seine üblen Folgen haben müsse. Namentlich sollte den Schulzimmern eine bessere Luft besorgt werden. Es ist wahrhaft erschreckend, aus den Untersuchungen von Oertel zu ersehen, dass in den Schulen Münchens (und an anderen Orten ist es ebenso) die Luft zu Ende der Schule viel schlechter ist, als in Gefängnissen und Casernen. Die öffentliche Gesundheitspflege kann sich auf dem Felde der Ventilation noch viele Lorbeeren erringen.

Zum Schluss seien noch die bis jetzt vorgeschlagenen oder versuchten Mittel der künstlichen Ventilation kurz erwähnt und betrachtet.

Die ersten Versuche einer künstlichen Ventilation beschränkten sich wesentlich auf Anbringung von eigenen Ventilationsöffnungen in Thüren, Fenstern, Wänden u. s. f. einerseits für den Abzug der sogenannten verdorbenen Luft, und andererseits für den Eintritt der fri-

schen Luft. Wenn man ventiliren wollte, machte man die eine oder andere Oeffnung, oder beide zugleich auf. — Im ersteren Fall sprach man von der Zufuhr frischer Luft, im zweiten vom Absaugen der verdorbenen Luft, im dritten vom Durchzuge der Luft. Auf diese Art der Ventilation ist alles anwendbar, was bei der freiwilligen oder natürlichen Ventilation gesagt worden ist, denn sie ist nichts anderes als diese selbst, man konnte sich über ihren regelmässigen Gang und ihre Leistung nur so lange täuschen, als man das quantitative Element gänzlich vernachlässigte.

In einem weiteren Stadium der Entwickelung brachte man die Ventilation mit dem Zuge der Feueressen, der Kamine, mit der Heizung in Verbindung. Man hatte die Vorstellung, eine Esse ziehe, sauge Luft an, ähnlich wie eine Luftpumpe, und man glaubte der Ventilation dadurch eine gewisse Beständigkeit und Regelmässigkeit zu sichern. Dann gesellte sich eine weitere Vorstellung dazu, die man gleichfalls für hülfreich hielt; man hatte nämlich längst beobachtet, dass warme Luft in kalter Luft in die Höhe geht, und bildete sich die Vorstellung, die warme Luft habe ein natürliches Bestreben in der kalten Luft emporzusteigen. Beide Vorstellungen sind gleich irrig. Ein Kamin saugt nicht, und die warme Luft hat kein Bestreben aufwärts zu steigen, der Grund beider Vorgänge ist einfach eine Störung des Gleichgewichts der in ununterbrochener Verbindung stehenden Luftmasse an gewissen Stellen. Da warme Luft specifisch leichter als kalte ist, so muss erstere der letzteren weichen, genau in dem Maass des verschiedenen specifischen Gewichtes, ganz in derselben Weise, wie Wasser Oel in die Höhe drückt; man kann nicht im mindesten behaupten, dass das Oel ein Bestreben habe, im Wasser aufzusteigen, es weicht willenlos dem grösseren specifischen Gewicht des Wassers und folgt dabei ganz dem Gesetz der Schwere, dem Zug nach dem Mittelpunkt der Erde, der es vollständig beherrscht, auch während es vom Wasser in die Höhe gedrückt wird. So wie das Oel nicht vom Platze weicht, sobald man es vom Druck des specifisch schwereren Wassers isolirt, so hört auch das Aufsteigen der warmen Luft in der Esse auf, sobald man sie vom Druck der kälteren Luft, vom Nachströmen der kälteren Luft abschliesst. Eine Esse kann nur so lange und in dem Maasse ziehen, als die freie äussere Atmosphäre kälter und schwerer ist, als die Luft in der Esse. Eine Röhre oder ein Canal, der an beiden Enden offen ist, kann doch nie als Saugapparat betrachtet werden. Mit demselben Rechte, als man ein Kamin mit einem Saugapparat vergleicht, könnte man ein Schöpfrad als Wasserpumpe betrachten. Wer letzteres aber für richtig hielt, würde gewiss wenig Erfolg als praktischer Hydrauliker haben, und so dürfte man sich auch nicht viel von denen versprechen, welche sich vorstellen, dass eine Esse durch Saugen wirke.

Noch eine irrthümlich als Ventilationsmittel betrachtete Thatsache muss hier erwähnt werden, nämlich die sogenannte Saugkraft des Windes. Man will dieselbe wesentlich durch zwei Experimente beweisen. Man hält ein kleines Geldstück in die Nähe einer Kerzenflamme und bläst mit dem Löthrohr darauf, und zwar in der Richtung gegen die Flamme. Die Flamme neigt sich während des Blasens gegen das Geldstück. Ein zweites Experiment, was zu dem Missverständniss Veranlassung gegeben hat, wird in folgender Weise angestellt: Man nimmt ein horizontal liegendes Rohr, verschliesst es auf einer

Seite mit einem Kork, der von einer engen Röhre durchbohrt ist, die etwa in der halben Länge des grösseren Rohres endigt, wo dieses mit einem mit Wasser gefüllten Manometer versehen ist. So lange man mit Heftigkeit durch die enge Röhre in das weitere Rohr bläst, wird die Wassersäule des Manometers etwas einwärts gezogen, als ob man das Rohr mit einem Saugapparat verbunden hätte. Wenn diese netten Experimente auf die Ventilation unserer in der freien Luft stehenden Häuser anwendbar sein sollten, so müssten die Winde in geschlossenen Röhrenleitungen durch die windstille Atmosphäre gehen, und wir müssten diese Windleitungen an beliebigen Stellen anzapfen können. Sobald man statt des Löthrohres u. s. w. zu diesen netten Experimenten wirklich den Wind in der freien Luft verwenden will, wenn man solche Apparate in den Wind stellt, wie unsere Häuser in der bewegten freien Luft stehen, dann versagen alle diese Kunststücke. Es ist ein betrübendes Zeichen, wie niedrig der Standpunkt des Urtheils über Ventilation noch liegt, dass noch in neuester Zeit solche Albernheiten wie die Saugkraft des Windes in Werken über Ventilation empfohlen und von Baumeistern wirklich ausgeführt werden.

Als Ventilationseinrichtungen, welche weiter nichts als freiwillige Ventilation sind, wie man sie durch Thüren und Fenster in jedem Raum hervorbringen kann, können die Häberl'schen Einrichtungen, ferner Kinnell's Concentric-Ventilator, und die vielen sonst empfohlenen von selbst wirkenden Ventilatoren angeführt werden. Man kann sie nur so lange für werthvoll halten, als man keinen quantitativen Maassstab an ihre Leistungen legt, welche sich dann stets als unbedeutend und höchst schwankend erweisen und die auch ohne sie in jeder menschlichen Wohnung stattfindende Lufterneuerung um nur ein sehr Geringes übertreffen, so dass es wirklich die Mühe und Kosten eigener Vorrichtungen nicht lohnt.

Wenn ein Raum regelmässig mit einer gewissen Menge Luft versorgt werden soll, so kann das nicht geschehen, ohne eine bestimmte Kraft hierzu zu verwenden, es muss der Luft durch irgend eine Kraft die Bewegung vom Freien durch das Haus wieder ins Freie gegeben werden. Man kann die Luft am Ausgangspunkt aus dem Hause fassen und sie auf diese Art gleichsam durch das Haus ziehen (gewöhnlich System der Suction genannt), oder man fasst sie an ihrem Eingangspunkt und schiebt sie durch das Haus (System der Pulsion). In Frankreich streitet man sich lebhaft, welches der beiden Systeme den Vorzug verdient. Als Mittel der Bewegung steht für beide die partielle Erwärmung des Luftstromes oder eine mechanische Kraft (mechanischer Ventilator) zu Gebot. Die Ventilation durch stellenweise Erwärmung des Luftstromes hat den Uebelstand, dass diese mit den Schwankungen der Temperatur im Freien schwankt. Je wärmer die äussere Luft wird, desto höher muss der den Luftwechsel vermittelnde Theil der Luft erhitzt werden, mag die Luft in einem Locale nun durch Luftheizungsöfen (*Calorifères*) zugeführt oder durch Zugessen abgeführt werden. Immer ist es nur der Ueberdruck der äusseren kälteren Atmosphäre über die in den Räumen befindliche wärmere Luft, welcher die Bewegung unterhält. Ist dieser Ueberdruck (die Temperaturdifferenz) gross, so ist die Bewegung schnell, und umgekehrt. Hieraus leuchtet für Jedermann ein, dass es eine von vornherein unglückliche Idee ist, die Ventilation und die Heizung eines Locales mit einander

verbinden zu wollen; die Ventilation muss gleich unseren Athemzügen gleichmässig fortgehen, während die Heizung bald grösser bald kleiner sein und die Hälfte des Jahres hindurch ganz still stehen wird. — Wo man deshalb mit Erfolg durch Wärme ventiliren will, muss man sich auf das System der Suction auf Zugessen beschränken, deren Wärme nicht zum Heizen der Luft im Raum, sondern nur zur Bewegung der Luft durch den Raum benutzt wird. Wenn die Ventilation gleichmässig sein soll, so muss die Temperatur der Zugesse dem Wechsel der äusseren Temperatur folgen, und eine solche Esse muss im Sommer viel höher geheizt werden als im Winter, wenn die äussere Atmosphäre den gleichen Ueberdruck im Sommer wie im Winter ausüben, und die gleiche Menge Luft durch das Gebäude nach der Zugesse bewegen soll. Schon Péclet hat darauf aufmerksam gemacht, dass es aus diesem Grunde vorzuziehen ist, das Brennmaterial einer Zugesse zur Dampferzeugung zu verwenden, und dadurch eine Maschine in Bewegung zu setzen, welche einen Ventilator treibt.

Anstatt mit Feuer kann eine Zugesse ebenso durch einen Windflügel, einen Ventilator gelüftet werden, der von einer Dampfmaschine oder Wasserkraft getrieben wird. — Die Luftmenge, welche der zur Esse hinausgetriebenen gleich ist, fliesst aus dem Freien auf anderen Wegen wieder ins Gebäude hinein, und zwar auf allen Wegen welche der Luft offen stehen. Gewöhnlich stellt man sich vor, dass bei verschlossenen Fenstern und Thüren die Ventilation eines Raumes wesentlich durch die Oeffnungen vor sich gehen müsse, welche man eigens für das Zu- und Abströmen der Luft angebracht hat: man glaubt die Luft, welche durch die Oeffnung *a* in die Zugesse abströmt, müsse durch die Zuströmöffnung *b* ins Local kommen. Diese Vorstellung erweist sich als sehr irrig, wenn man die Luft an beiden Orten *a* und *b* zu messen beginnt. Da hat sich gezeigt, dass oft kaum 20 Proc. der durch *a* abströmenden Luft durch *b* eintreten, dass mithin 80 Proc. auf nicht vorgesehenen Wegen hineinkommen. Die nämliche Ursache der Bewegung, welche die Luft durch *b* einfliessen macht, der Ueberdruck der äusseren Atmosphäre über das Gewicht der Luftsäule in der Zugesse (es mag das Gleichgewicht nun durch Erwärmen der Luft oder durch Bewegung eines Ventilators aufgehoben sein) wirkt auch auf alle Oeffnungen an Fenstern und Thüren und auf alle Poren der Wände. Das Suctionssystem hat deshalb den grossen Uebelstand, dass es in der kalten Jahreszeit durch einen oft höchst empfindlichen Seitenzug von kalter Luft belästigt, denn die Luft, welche durch die Zugesse entweicht, strömt durch alle vorhandenen Oeffnungen zu und bewegt sich nicht einmal vorwaltend auf den ihr vom Architekten angewiesenen Wegen, auf denen sie erwärmt u. s. w. werden kann, ehe sie in ein Local tritt, sondern sie geht vorwaltend auf zufälligen Nebenwegen.

Weil bei der grossen Undichtigkeit unserer gewöhnlichen Wohnräume es zur Unmöglichkeit wird, mit dem sogenannten System der Suction der Luft bestimmte Wege anzuweisen, und an allen Thüren und Fenstern stets ein unangenehmer Zug von aussen nach innen herrschen wird, der namentlich bei einer beträchtlichen Temperaturdifferenz sich sehr unangenehm fühlbar macht, so wird von vielen Seiten und mit Recht dem System der mechanischen Pulsion der Vorzug eingeräumt, bei dem die beiden eben erwähnten Uebelstände ganz vermieden werden können. Die reine Luft, welche von einem Ventilator in

die Localitäten getrieben wird, kann auf kurzem Wege und in nahezu luftdichten Canälen dahin gebracht werden. Das Entweichen der Luft aus dem ventilirten Raum erfolgt nun sowohl durch die eigens hierfür angebrachten Oeffnungen, als auch durch alle zufällig vorhandenen Oeffnungen in Thüren, Fenstern, Wänden u. s. f. Der lästige Nebenzug der Luft von aussen nach innen tritt gar nicht ein. Den Unterschied zwischen Suction und Pulsion spürt man am deutlichsten, wenn man im Winter in einem Local, das auf beide Arten ventilirt werden kann, sich an ein theilweise geöffnetes Fenster stellt. So lange durch Suction ventilirt wird, bläst empfindlich kalte Luft auf den Beobachter, sobald aber durch Pulsion ventilirt wird, hört dieser Zug auf, es geht nun die gewärmte Luft des Locals zum Fenster hinaus, und wir können bei grosser Kälte im Freien am offenen Fenster eines behaglich warmen Locals stehen, ohne den geringsten Zug oder Kälte zu spüren. Sobald man allgemein die irrige Vorstellung vom dichten Schluss unserer Wohnungen verlassen haben wird, wird in allen Fällen, wo überhaupt künstliche Ventilation nothwendig erachtet werden wird, nur das System der Pulsion zur Anwendung kommen.

Der beste Ventilator, der den grössten Luftwechsel mit dem geringsten Kraftaufwand erzielt, ist bis jetzt wohl der van Hecke'sche Flügel, der ganz der Schraube (*Propellor*) an den Schraubendampfschiffen nachgebildet ist[1]). —

Man hat oft die Frage erörtert, ob die Luft in einem Local unten oder oben zu- und abzuführen sei. Man ging bei Discussion dieser Fragen vielfach von falschen Vorstellungen aus. Einer der gewöhnlichsten Irrthümer ist, dass man die Luft am Boden für schlechter als an der Decke hält. Man glaubt, die ausgeathmete stark kohlensäurehaltige Luft sei schwerer und senke sich zu Boden. Wenn man wirklich vergleichende Untersuchungen anstellt, so findet man das Gegentheil, man findet in einem von Menschen erfüllten Local die Luft überall ziemlich gleich zusammengesetzt, aber immer mehr Kohlensäure an der Decke als am Fussboden. Bei der grossen Beweglichkeit der Luft, bei der Diffusionskraft aller gasförmigen Körper, bei dem Umstande, dass jeder Mensch in einem Local gleich einem Ofen einen aufsteigenden und jeder kältere Körper (z. B. die Wände und Meubel) einen absteigenden Luftstrom hervorrufen, bei der Temperatur des Athems u. s. w. kann man sich über diese schnelle und innige Mischung der Luft nicht wundern. Bei dem Pulsionssystem ist es jedenfalls am zweckmässigsten, die Luft in einem Local senkrecht aufwärts etwa 6 Fuss über dem Boden je nach der Grösse des Locals an einem oder an mehreren Punkten einmünden, und sich dann von da aus vertheilen zu lassen. Die Vertheilung der eingetriebenen Luft im Raum hat man sehr gut in der Gewalt durch die beliebige Vertheilung der Abzugsöffnungen; denn wo man Luft entweichen lässt, dort wird sich die eingetriebene Luft hinziehen. Man kann deshalb die Luft ganz gut auch am Boden nach den Gängen, dem Speicher und zuletzt zum Fache eines Hauses hinaus abziehen lassen.

Ueber die nöthige Heizung und etwaige Befeuchtung der Luft, welche zur Ventilation dient, weiter zu sprechen ist hier nicht der passende Ort. *Pt.*

[1]) Ingenieur Haag hat diesen Ventilator verbessert und vielfach mit Erfolg angewendet; vergl. Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 50.

Ventilator s. vorstehenden Artikel Ventilation.

Venus. Die Alchimisten gaben dem Kupfer den Namen und das Zeichen ♀ der Venus, weil es nach der Insel Cypern, die der Venus geheiligt war, *Cuprum* benannt war.

Verantin, früher Betaharz des Krapps, ist nach Schunck ein Zersetzungsproduct des Rubians durch Säuren oder durch Gährung (s. Rubian, Bd. VI, S. 916 u. flg. u. S. 923).

Veratrin, Sabadillin v. Meissner. Eine organische stickstoffhaltende Base. Formel nach Merck $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$. Diese Base ward (1818) von Meissner[1]) in dem Sabadillsamen (von *Veratrum Sabadilla*) entdeckt, bald darauf von Pellétier und Caventou[2]) auch noch in der weissen Niesswurz (*Veratrum album*) gefunden; wahrscheinlich ist sie noch in anderen Arten der Familie Veratrum enthalten. Wegen seines Vorkommens in verschiedenen Species von Veratrum ist der Name Veratrin passender als Sabadillin, welcher letztere Name überdies später einem andern Alkaloid des Sabadillsamens (s. Bd. VII, S. 1) ertheilt ward. Das Veratrin ist später noch von Couërbe, Pellétier[3]) und von Dumas u. A., von Merck[4]), zuletzt von G. Merck[5]) untersucht. Couërbe[6]) hatte die Formel $C_{34}H_{22}NO_6$ gegeben.

Meissner extrahirte die enthülsten und gepulverten durch Aether von Fett befreiten Sabadillsamen mit Alkohol, destillirte diesen ab, zog den Rückstand mit Wasser aus und fällte das Filtrat mit kohlensaurem Kali (Pellétier und Caventou fällten mit Magnesia); der Niederschlag ist unreines Veratrin. Nach Couërbe wird das weingeistige Extract der Sabadillsamen nach dem Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Blutkohle behandelt, und dann mit Alkali gefällt (100 Thle. Samen geben so 9 Thle. Veratrin). Der Niederschlag, welcher noch Sabadillin und andere Körper enthält, wird dann mit verdünnter Schwefelsäure gelöst und die Lösung mit Salpetersäure versetzt, so lange diese noch einen schwarzen pechähnlichen Niederschlag giebt; das Filtrat wird mit verdünnter Kalilauge gefällt, der Niederschlag abgewaschen getrocknet, in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung verdampft. Der Rückstand wird erst mit Wasser ausgekocht, und das ungelöst zurückbleibende unreine Veratrin dann mit Aether gelöst, der beim Verdampfen die reine Base zurücklässt.

Das Veratrin kann auch durch Wasser mit Zusatz von Säuren aus dem Sabadillsamen ausgezogen werden; Vasmer[7]) zieht die zerkleinerten Samen mit verdünnter Schwefelsäure wiederholt aus (zuerst auf 100 Samen 6 Thle. beim zweiten Ausziehen 3 Thle. Schwefelsäure); dies Filtrat wird genau mit kohlensaurem Natron gesättigt, dann zur vollständigen Extractdicke verdampft, und das Extract noch warm mit Alkohol ausgezogen; das Filtrat wird abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, und die Lösung mit überschüssigem Alkali gefällt; das so erhaltene unreine Veratrin wird abgewaschen, und durch nochmaliges Lösen in Säuren und Fällen mit Alkali ge-

[1]) Neues Journ. von Trommsdorff, Bd. V, S. 3. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIV, p. 69. — [3]) Ibid. T. XXIV, p. 163. — [4]) Trommsdorff, N. Journ. Bd. XX, 1, S. 134. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 200; Journ. für prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 343. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LII, p. 352. — [7]) Arch. f. Pharm. Bd. II, S. 74.

reinigt. 1000 Thle. Sabadillsamen geben so 10 bis 15 Thle. Veratrin. Merck kocht die zerkleinerten Samen einige Mal mit Wasser mit Zusatz von etwas Salzsäure aus, die Auszüge werden zur Syrupsconsistenz verdampft und dann mit concentrirter Salzsäure versetzt, so lange noch eine Trübung dadurch entsteht; das Filtrat wird mit überschüssigem Aetzkalk versetzt und der Niederschlag mit Alkohol ausgekocht; diese Lösung wird abgedampft, der Rückstand in Essigsäure gelöst, und das Filtrat mit Ammoniak gefällt. Das Veratrin so dargestellt ist meistens noch nicht rein; um es zu reinigen, wird es in Aether aufgelöst, wobei eine dunkelbraune Substanz zurückbleibt; die ätherische Lösung giebt beim Verdampfen das reine Veratrin.

Nach Merck wird das unreine amorphe Veratrin durch Auflösen in wässerigem Weingeist von dem beigemengten Harz befreiet, die filtrirte Lösung bei gelinder Wärme verdunstet, das hier sich ausscheidende krystallinische Pulver mit kaltem Weingeist abgewaschen und dann in starkem Alkohol gelöst; beim freiwilligen Verdunsten der Lösung bilden sich oft $^1/_2$ Zoll grosse Krystalle von reinem Veratrin.

Delondre[1]) stellt reines Veratrin so dar, dass er die zerkleinerten Sabadillsamen mit Wasser, das mit Salzsäure angesäuert ist, in einem Verdrängungsapparat auszieht, zuletzt mit Wasser nachwäscht, und die Auszüge dann mit Kalilauge in geringem Ueberschuss fällt; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen und Trocknen in einer verschliessbaren Flasche zuerst 4 Stunden mit seinem doppelten Gewicht Aether, der Rückstand dann nochmals mit dem gleichen Gewicht Aether behandelt; die Lösung giebt beim freiwilligen Verdunsten in flachen Schalen reines Veratrin.

Das Veratrin ist gewöhnlich ein weisses oder graulichweisses unter dem Mikroskop krystallinisches Pulver; nach Merck bildet das reine Veratrin grosse bis zu $^1/_2$ Zoll lange farblose durchsichtige und glasglänzende rhombische Prismen; es ist geruchlos, die allergeringste Menge desselben als Staub in die Nase gebracht oder als Lösung eingespritzt bringt aber das heftigste Niesen, Kopfschmerz und Uebelkeit hervor; es schmeckt brennend scharf, aber nicht bitter. Das Veratrin ist in kaltem Wasser unlöslich, das unreine Veratrin löst sich in etwa 1000 Thln. kochendem Wasser; nach Merck ist das reine Veratrin selbst in kochendem Wasser unlöslich. Es soll sich in 2 Thln. siedendem und 3 Thln. kaltem Alkohol so wie in 50 Thln. Aether lösen; nach Fröhner[2]) löst es sich in 10 Aether und fast in jeder Menge absolutem Alkohol. Nach Merck ist das krystallisirte Veratrin in Weingeist wie in Aether namentlich aber in letzterem leicht löslich, nach Delondre löst es sich in 11 Thln. Alkohol, 6 Thln. Aether oder 20 Thln. mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser. Diese abweichenden Angaben über die Löslichkeit rühren wohl von Anwendung von mehr oder weniger unreiner Base zu diesen Versuchen her.

Die ätherische Lösung auf Wasser gegossen, hinterlässt das Veratrin als ein durchsichtiges Blättchen. Das Veratrin löst sich in 1,69 Thln. Chloroform oder 100 Thle. Chloroform lösen 58,5 Thle. Ve-

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXVII, p. 417; Jahresber. v. Liebig u. Kopp. 1855, S. 569. — [2]) Zeitschr. f. Pharm. 1854, S. 11.

ratrin (M. Pettenkofer). Die Base soll sich auch in heissem Terpentinöl lösen.

Die Veratrinkrystalle enthalten Krystallwasser, sie verwittern an der Luft, werden porcellanartig und zerreiblich; auch beim Kochen mit Wasser werden sie trübe und verlieren ihre Form ohne zu schmelzen. Das trockene Veratrin schmilzt bei 110° bis 115° C. zu einer ölartigen Flüssigkeit (unreines Veratrin soll zuweilen schon bei 50° C. schmelzen), bei steigender Wärme wird es zerstört; bei sehr vorsichtigem Erhitzen sollen sich kleine Mengen von reinem Veratrin sublimiren lassen.

Concentrirte Schwefelsäure färbt das Veratrin zuerst gelb, dann schön carminroth, zuletzt violett (nach Vasmer färbt $^{1}/_{3000}$ Thl. Alkaloid die Säure noch amethystroth); die Farbe verschwindet beim Verdünnen mit Wasser. Concentrirte Salpetersäure färbt sich damit zuerst scharlachroth dann gelb. Concentrirte Salzsäure löst Veratrin besonders in der Wärme zu einer dunkelvioletten Lösung unter Abscheidung kleiner Oeltröpfchen. Versetzt man 1 oder 2 Milligramm Veratrin mit 5 bis 6 Tropfen Schwefelsäure (concentrirte Säure mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt) und einem Stückchen rothem chromsauren Kali, so ist die Farbe zuerst schmutzig grün, wird dann bouteillengrün, später klar, dann trübe kupfergrün, zuletzt schmutzig dunkelgelb (Ebol). Schwefelsäure wenig Salpetersäure haltend färbt Veratrin erst gelb und dann ziegelroth, nach Zusatz von 2 Tropfen Wasser blutroth und dann bleibend kirschroth. Mit Schwefelsäure und Braunstein giebt Veratrin eine schmutzigkirschrothe Lösung. Diese sauren Lösungen geben mit Ammoniak einen grünlich-hellbraunen Niederschlag (J. Erdmann). Das Veratrin ist ausserordentlich giftig, sehr kleine Gaben bewirken starkes Brechen und Durchfall, etwas grössere Gaben bringen Tetanus hervor ähnlich wie Strychnin und Brucin; 4 Milligrm. tödteten eine junge Katze schon in 10 Minuten. Es ward bisher hauptsächlich äusserlich als Heilmittel angewendet, in neuester Zeit sind wiederholte Beobachtungen [1]) über seine innerliche Anwendung gemacht; es soll hier namentlich Verlangsamung des Pulses und Verminderung der Hitze bewirken, daher in fieberhaften Krankheiten gegen acuten Gelenkrheumatismus u. a. m. verwendet werden; es vermehrt die Secretionen.

Das Veratrin reagirt alkalisch, es löst sich in verdünnten Säuren und bildet damit die Veratrinsalze, diese schmecken scharf und brennend, und sind giftig. Es scheint, dass es zwei Reihen Veratrinsalze giebt; Couërbe erhielt Salze, die wahrscheinlich auf $C_{64}H_{52}N_2O_{16}$ 2 Aeq. Chlorwasserstoff oder Schwefelsäurehydrat enthalten; diese Salze sind krystallisirbar. Merck stellte nur Salze mit halb so viel Säure dar, diese sind unkrystallisirbar gummiartig.

Die Lösungen der Veratrinsalze zeigen keine Circularpolarisation; sie werden durch die reinen, kohlensauren und phosphorsauren Alkalien meist gefällt, der Niederschlag löst sich in überschüssigem Fällungsmittel nicht merkbar; in der mit Weinsäure versetzten Lösung giebt Natronbicarbonat (nicht das Kalisalz) einen Niederschlag. Platinchlorid fällt die concentrirte Lösung gelb; Goldchlorid fällt sie gelb, Jodkalium gelblichweiss, Rhodankalium hellroth, Jodtinctur kermesbraun, Pikrinsäure schwefelgelb; Gallustinctur trübt die neutralen

[1]) Medic. Centralzeit. 1855, S. 10; Deutsche Klinik 1855, S. 27; Buchn. N. Repert. 1853, S. 324; 1854 S. 85; 1855, S. 175, 203 u. 519; 1857, S. 78; 1858, S. 245.

Salze, auf Zusatz von Salzsäure bildet sich dann ein reichlicher dichter weisser Niederschlag.

Kohlensaures Veratrin. Aus einer Lösung von Veratrin in kohlensäurehaltendem Wasser scheidet sich beim Stehen eine aus kleinen durchsichtigen Krystallen bestehende Haut aus; diese Krystalle enthalten Kohlensäure, die sich aber schon beim Trocknen verliert (Langlois).

Chlorwasserstoffsaures Veratrin, wahrscheinlich $C_{64}H_{52}N_2O_{16} + 2\,HCl$, bildet nach Couërbe kurze Nadeln, die in Wasser und Weingeist leicht löslich sind, durch Wärme leicht zersetzt werden.

Merck erhielt das salzsaure Veratrin (wahrscheinlich $C_{64}H_{52}N_2O_{16} + HCl$) nur als gummiartige amorphe Masse, dessen Lösung durch Goldchlorid wie durch Platinchlorid (durch letzteres nur in nicht zu verdünnter Lösung) gefällt wird, und auch mit Quecksilberchlorid einen krystallinischen Niederschlag giebt.

Chlorwasserstoffsaures Veratrin-Goldchlorid, $C_{64}H_{52}N_2O_{16} \cdot HCl + AuCl_3$ wird durch Fällen aus wässeriger Lösung dargestellt und nach dem Abwaschen und Trocknen in heissem Weingeist gelöst; es krystallisirt beim Erkalten in feinen gelben seideglänzenden Krystallen.

Chlorwasserstoffsaures Veratrin-Platinchlorid löst sich in vielem Wasser.

Schwefelsaures Veratrin, wahrscheinlich $C_{64}H_{52}N_2O_{16} + 2\,(HO \,.\, SO_3)$, ist nach Couërbe ein in langen vierseitigen Nadeln krystallisirbares Salz, das bei 100° C. Krystallwasser verliert. Ein Salz $C_{64}H_{52}N_2O_6$, $HO \,.\, SO_3$ wird nach Merck erhalten durch Versetzen von verdünnter Säure mit überschüssigem Veratrin und Verdunsten des Filtrats im Vacuum. Das Salz ist farblos gummiartig amorph und leicht zerreiblich, wobei es elektrisch wird.

Delondre erhielt beim Verdampfen der mit Schwefelsäure neutralisirten Lösung von Veratrin eine bernsteingelbe helldurchsichtige körnige dem Honig ähnliche sehr leicht lösliche Salzmasse.

Ueberjodsaures Veratrin, aus Veratrin und Alkohol mit Ueberjodsäure dargestellt, bildet beim Verdunsten eine butterartige später hart und harzartig werdende Masse, die unter dem Mikroskop kleine Krystalle zeigt (Langlois).

Weinsaures Veratrin ist ein sehr leicht in Wasser lösliches Salz; die Lösung wird durch Kali gefällt. *Fe.*

Veratrinharz s. Veratrumharz.

Veratrinsäure,

Veratrinsäure, Veratrumsäure. Eine stickstofffreie Säure. Formel: $C_{18}H_{10}O_8$ oder $HO \,.\, C_{18}H_9O_7$. Die Säure ward (1839) von E. Merck[1]) im Sabadillsamen entdeckt; sie ist von W. Merck[2]) und von Schrötter[3]) untersucht. Zur Darstellung der Veratrinsäure wird der Sabadillsamen mit Alkohol unter Zusatz von etwas Schwefelsäure ausgezogen, der Auszug wird mit überschüssigem Kalkhydrat gefällt und das Filtrat abfiltrirt; die klare wässerige Flüssigkeit, welche veratrinsauren Kalk enthält, wird mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetzt in die Kälte gestellt; es krystallisirt Veratrinsäure, die durch

1) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 180. — 2) Ebend. Bd. CVIII, S. 58; Compt. rend. T. XLVII, p. 36; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 503; Bd. LXXVI, S. 98; Chem. Centralbl. 1858, S. 640. — 3) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. XXIX, S. 188.

Auflösen in Alkohol und Behandeln mit Thierkohle gereinigt wird. Merck erhielt von 500 Pfd. Samen nur 40 Grm. reiner Veratrinsäure.

Beim freiwilligen Verdunsten ihrer weingeistigen Lösung krystallisirt die Veratrinsäure in farblosen feinen Spiessen oder in vierseitigen Säulen von schwach saurem Geschmack, die sich wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser lösen, sie lösen sich in Alkohol besonders in der Wärme, in Aether sind sie unlöslich. Bei 100° C. werden die Krystalle unter Wasserverlust trübe und undurchsichtig, bei höherer Temperatur schmelzen sie zuerst zu einer farblosen Flüssigkeit, noch stärker erhitzt sublimiren sie ohne Rückstand.

Chlor und Brom wirken energisch auf Veratrinsäure ein, es bilden sich Substitutionsproducte, die aber unkrystallisirbar und pechartig sind.

Phosphorchlorid scheint nicht auf Veratrinsäure zu wirken. Die Veratrinsäure löst sich in Salpetersäuremonohydrat, bei Zusatz von Wasser scheidet sich Nitroveratrinsäure $C_{18}H_9(NO_4)O_8$ oder $HO . C_{18}H_8(NO_4)O_7$ ab; diese Säure löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Alkohol; sie krystallisirt in kleinen gelben Blättchen, die über 100° C. schmelzen und sich zersetzen. Beim Kochen der Nitroveratrinsäure mit Salpetersäure bildet sich Binitroveratrinsäure, die aber schwer von der Mononitroveratrinsäure zu trennen ist.

Concentrirte Schwefelsäure scheint die Veratrinsäure wenig anzugreifen. Mit überschüssigem Baryt destillirt zerfällt Veratrinsäure in Kohlensäure und Veratrol (s. d. Art. S. 160): $C_{18}H_{10}O_8 = C_2O_4 + C_{16}H_{10}O_4$.

Die Veratrinsäure ist einbasisch; ihre Salze sind $RO . C_{18}H_9O_7$. Die veratrinsauren Alkalien sind krystallisirbar, nicht zerfliesslich, aber leicht löslich in Wasser.

Veratrinsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{18}H_9O_7$. Dieser Körper wird erhalten, wenn man eine mässig concentrirte Lösung der Säure in starkem Alkohol, während sie erhitzt wird, mit Salzsäuregas sättigt. Aus einer zu concentrirten Lösung der Säure scheidet sie sich beim Einleiten von Chlorwasserstoffgas unverändert ab. Die hinreichend verdünnte mit Salzsäure gesättigte Lösung wird abdestillirt und der Rückstand mit Wasser versetzt, wobei der Aether sich als ölartige Flüssigkeit, die später krystallinisch erstarrt, abscheidet. Der Aether wird mit Wasser unter Zusatz von wenig kohlensaurem Natron zuletzt mit reinem Wasser abgewaschen, und unter der Luftpumpe über Schwefelsäure getrocknet.

Der Veratrinsäure-Aether ist eine feste strahlig krystallinische leicht zerreibliche Masse; er ist fast geruchlos, schmeckt wenig bitter, brennend und etwas aromatisch, sein specif. Gewicht ist = 1,141 bei 18° C., er ist wenig löslich in Wasser, aber leicht in Alkohol; beim freiwilligen Verdampfen dieser Lösung wird er in glänzenden Nadeln erhalten. Er ist nicht ohne theilweise Zersetzung flüchtig; er verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit leuchtender Flamme. Kalilauge zersetzt ihn beim Erhitzen (Will[1]).

Veratrinsaures Bleioxyd ist unlöslich in Wasser.

Veratrinsaures Silberoxyd, $AgO . C_{18}H_9O_7$, ist ein weisser wenig in Wasser löslicher Niederschlag. *Fe.*

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVII, S. 198.

Veratrol. Ein Zersetzungsproduct der Veratrinsäure. Formel: $C_{16}H_{10}O_4$. Von W. Merck[1]) (1858) dargestellt und untersucht. Es bildet sich neben Kohlensäure bei der Destillation von Veratrinsäure mit überschüssigem Baryt; die Zersetzung ist die folgende:

$$C_{18}H_{10}O_8 = C_2O_4 + C_{16}H_{10}O_4.$$

Zur Darstellung von Veratrol wird Veratrinsäure mit dem dreifachen Gewichte Baryt gemengt ganz allmälig und gelinde erhitzt (bei zu raschem Erhitzen entzündet sich die Masse leicht und es treten dann weiter gehende Zersetzungen auf); hierbei destillirt Veratrol als farbloser Körper über. Das Veratrol ist ölartig von angehmen aromatischem Geruch und 1,086 specif. Gewicht bei 15° C.; es erstarrt bei + 15° C. und siedet bei 202° bis 205° C.

Das Veratrol wird von Alkalien und schwachen Säuren nicht verändert. Von Brom wird es heftig angegriffen, es bildet sich Bromwasserstoff und eine krystallinische Masse, aus welcher durch Umkrystallisiren Bibromveratrol $C_{16}H_8Br_2O_4$ erhalten wird. Das Bibromveratrol bildet weisse prismatische Krystalle, die sich nicht in Wasser, aber leicht in Aether oder Alkohol lösen, es schmilzt bei 92° C. und ist bei höherer Temperatur ohne Zersetzung flüchtig.

Bei weiterer Einwirkung von Brom auf Bibromveratrol bilden sich höhere nicht krystallisirbare Substitutionsproducte.

Chlor zersetzt das Veratrol, zuerst entsteht ein weisses krystallinisches Product, das bei längerem Einleiten von Chlor sich in ein schmieriges Product umwandelt. Phosphorchlorid und Chlorwasserstoff wirken nicht auf Veratrol ein. Salpetersäure wirkt dagegen sehr energisch ein; es bildet sich zuerst Mononitroveratrol, welches aus der Lösung in Alkohol in gelben Blättchen krystallisirt. Bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure entsteht Binitroveratrol $C_{16}H_8(NO_4)_2O_4$; es sind lange gelbe Krystallnadeln, die sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist lösen; über 100° C. erhitzt schmelzen sie und verflüchtigen sich dann unter Zersetzung. Salpetersaures Silberoxyd wirkt nicht auf Veratrol. Mit Kalium giebt es ohne Entwickelung von Wasserstoff eine gallertartige Masse. Das Veratrol scheint mit doppelt-schwefligsaurem Natron keine Verbindung zu bilden. *Fe.*

Veratrum. Von *V. album* L. ist die Wurzel *Rad. veratri alb.* als weisse Nieswurzel officinell; sie enthält nach Pellétier und Caventou[2]) neben Stärkmehl, Zucker und Fett eine der Sabadillsäure ähnliche flüchtige Säure, Gallussäure und Veratrin; nach Simon[3]) enthält die Wurzel noch eine andere Base das Jervin (s. d. Art.).

Von *Veratrum Sabadilla* Retz. (*V. officinale* Schlecht.), ist der Samen als *Semen sabadillae* officinell (s. d. Art. Bd. VII, S. 2).

Veratrumharz, Veratrinharz, Pseudoveratrin. Ein Bestandtheil des Sabadillsamens, von Couërbe[4]) dargestellt und als *le veratrin* (die Base Veratrin ist zum Unterschied als *la veratrine* be-

[1]) Literatur s. bei Veratrinsäure. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIV, p. 69. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 569. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LII, p. 352; Buchn. Repert. Bd. XLVII, S. 63.

zeichnet). Wird bei der Darstellung von Veratrin nach Couërbe die nach der Behandlung mit Salpetersäure von dem pechartigen Niederschlag abgegossene Lösung (s. S. 155) mit Kali gefällt und die Auflösung des so erhaltenen Niederschlags in Alkohol verdunstet, so bleibt eine gelbe harzige Masse, die zuerst mit Wasser, dann mit Aether ausgezogen wird, wo dann Veratrinharz zurückbleibt; durch Auflösen des Rückstandes in Alkohol und Verdunsten wird das Veratrinharz rein erhalten. Dieses Harz soll die Zusammensetzung $C_{28}H_{36}N_2O_6$ haben (ob es eine einfache Verbindung, nicht ein Gemenge ist, wäre noch nachzuweisen). Es ist fest braun in Wasser, Aether und Alkalien unlöslich; es schmilzt bei 185° C. und zersetzt sich beim stärkern Erhitzen. Es verbindet sich mit Säuren, ohne dieselben zu neutralisiren und ohne Bildung krystallisirbarer Verbindungen. *Fe.*

Veratrumsäure, syn. **Veratrinsäure**.

Verbascum. *V. Thapsus* L., Königskerze, eine Pflanze, deren Blumen *flores verbasci* Wollblumen officinell sind; sie enthalten nach Morin einen harzigen Farbstoff, ätherisches und fettes Oel und andere Bestandtheile; nach Rossignon enthält die Pflanze viel salpetersaures Ammoniak.

Verbindungen, chemische, nennt man die durch die Vereinigung ungleichartiger Substanzen — der Bestandtheile im weiteren Sinne des Worts — entstehenden gleichartigen Ganzen, in welchen die Bestandtheile nicht mehr durch mechanische Hülfsmittel unterschieden oder auf Grund der ihnen im freien Zustande zukommenden physikalischen Eigenschaften von einander getrennt werden können. Was durch das Zusammensein ungleichartiger Substanzen, so dass noch eine Unterscheidung derselben durch mechanische Mittel oder eine Trennung auf Grund ihrer ungleichen physikalischen Eigenschaften möglich ist, entsteht, wird im Gegensatz zu einer chemischen Verbindung als Gemenge oder (bei Gasen) Gemische bezeichnet. In einer chemischen Verbindung von Eisen mit Schwefel oder von Salz mit Wasser sind die Bestandtheile, selbst bei Zuhülfeziehung des Mikroskops, nicht mehr einzeln wahrnehmbar. Aus einer chemischen Verbindung von Eisen und Schwefel kann das erstere nicht unter Zurücklassung des letzteren mittelst des Magnets ausgezogen werden; eine Salzlösung scheidet sich auch bei längerem Stehen nicht in der Art, dass das specifisch schwerere Salz sich vorzugsweise unten und das specifisch leichtere Wasser sich vorzugsweise oben ansammelt. Eine chemische Verbindung zweier Gase, des Stickstoffs und des Wasserstoffs zu Ammoniakgas z. B., verbreitet sich als Ganzes, ohne in ihrer Zusammensetzung abgeändert zu werden, durch enge Oeffnungen in ein anderes Gas. Aus einem Gemenge von Eisen und Schwefel lässt sich hingegen Eisen mittelst des Magnets ausziehen; aus einem Gemenge von Oel und Wasser sondern sich die beiden Bestandtheile nach ihren specifischen Gewichten; aus einem Gemische von Stickgas und Wasserstoffgas verbreitet sich durch enge Oeffnungen in ein anderes Gas das specifisch leichtere Wasserstoffgas mit viel grösserer Geschwindigkeit als das specifisch schwerere Stickgas, so dass in dem noch rückständigen Gas Stickstoff in zunehmender Wasserstoff in abnehmender relativer Menge enthalten ist.

Wir verweisen bezüglich der Bildung chemischer Verbindungen und der Zersetzung derselben auf den Artikel Verwandtschaft und besprechen hier nur, was die Unterscheidung gewisser Arten chemischer Verbindungen betrifft.

Man unterscheidet unter den chemischen Verbindungen die nach festen oder bestimmten Verhältnissen von denen nach veränderlichen Verhältnissen. Der wesentliche Unterschied für beide Arten von Verbindungen liegt in dem Aufhören oder der Fortdauer der Gleichartigkeit bei kleiner stetig wachsender Abänderung der Zusammensetzung. Bei Verbindungen nach festen Verhältnissen hat eine kleine Abänderung im Zusammensetzungsverhältniss zur Folge, dass sofort ungleichartige Substanzen resultiren. Bei den Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen kann hingegen eine kleine Veränderung in der Zusammensetzung stattfinden, ohne dass damit die Gleichartigkeit des Ganzen aufgehoben wird. Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid sind Verbindungen nach festen oder bestimmten Verhältnissen, weil man diesen Körpern nicht geringe Mengen Quecksilber oder Chlor zufügen oder wegnehmen kann, ohne dass das, was resultirt oder übrig bleibt, ein Gemenge ungleichartiger Substanzen wäre. Chlorwasser ist eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, weil man von ihm Chlor abdunsten lassen oder ihm (so lange es noch nicht gesättigt ist) Chlor noch zufügen kann, ohne dass die Gleichartigkeit des Uebrigbleibenden oder Resultirenden damit aufgehoben wäre.

Zu Verbindungen nach festen oder bestimmten Verhältnissen vereinigen sich also die Bestandtheile nur nach einem oder, wenn nach mehreren, nach einigen ganz bestimmten sprungweise sich ändernden Verhältnissen, nämlich im Verhältniss ihrer Atomgewichte oder einfacher Multipla derselben; zu Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen treten sie aber nach wechselnden und zwar stetiger Abänderung fähigen Verhältnissen zusammen. Man hat die ersteren Verbindungen manchmal als eigentliche chemische Verbindungen bezeichnet und angenommen, dass nur sie durch die Wirkung der chemischen Verwandtschaftskraft gebildet werden, während man die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen als durch andere Kräfte hervorgebracht ansah, und ihnen die Benennung Verbindungen bestreitend sie als Mischungen benannte, wo man dann als specielle Fälle namentlich Lösungen (flüssige Mischungen durch Vereinigung fester oder gasförmiger Körper mit flüssigen entstanden) und Absorptionen (flüssige Mischungen durch Vereinigung gasförmiger Körper mit flüssigen entstanden) unterschied. Es ist dies indessen nicht wohl durchzuführen und es wird jetzt im Allgemeinen angenommen, dass die sogenannten eigentlichen chemischen Verbindungen wie die Mischungen durch eine und dieselbe Kraft, die chemische Verwandtschaftskraft, gebildet werden und insofern als chemische Verbindungen zusammengefasst werden können. — Zu den chemischen Verbindungen auch in dem weiteren Sinne des Wortes rechnet man aber jetzt nicht mehr (was man sonst wiederholt versuchte) die Gasgemische. Wenn die letzteren auch selbst dem bewaffneten Auge nichts Ungleichartiges (keine Gemengtheile) zu erkennen geben, zeigen sie sich doch schon durch Hülfsmittel zerlegbar, welche auf der Ungleichheit der den Bestandtheilen im freien Zustande zukommenden physikalischen Eigenschaften beruhen, z. B. auf der Ungleichheit der (den specifischen Gewichten umgekehrt proportio-

nalen) specifischen Expansivkräfte, in Folge deren, wie schon erinnert, ein Gasgemische schon bei der Vertheilung durch enge Oeffnungen in ein anderes Gas chemische Zerlegung erleiden kann. Man betrachtet deshalb jetzt gewöhnlich die Gasgemische als blosse Gemenge, in welchen die Gemengtheile wegen der Kleinheit derselben nicht direct einzeln neben einander wahrgenommen werden können.

Nach der atomistischen Theorie bestehen alle homogenen Körper aus gleichartigen kleinsten Theilchen, den Atomen, welche nicht ohne dass chemisch-ungleichartige Substanzen resultirten weiter theilbar sind; jedes Atom denkt man sich von einer Wärmesphäre umgeben. Wenn sich zwei Körper nach festem Verhältniss mit einander vereinigen, ist anzunehmen, dass ihre Atome in bestimmtem Verhältniss zu zusammengesetzteren Atomen zusammentreten und in der ein solches zusammengesetzteres Atom umkleidenden Wärmesphäre gemeinsam enthalten sind; bei Vereinigung zweier Körper nach veränderlichen Verhältnissen ist hingegen anzunehmen, dass die Atome jedes Körpers noch in der Verbindung von ihren Wärmesphären umkleidet sind. Das letztere ist auch für die Gasgemische, im Gegensatz zu den Verbindungen von Gasen nach festen Verhältnissen, anzunehmen. Aber für die Erklärung der Entstehung von Gasgemischen genügt das Bestreben der Gase, den ihnen dargebotenen Raum gleichmässig zu erfüllen; während für die Erklärung, wie flüssige oder feste Körper unter sich oder mit gasförmigen Körpern Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen bilden, ebenso wie für die Erklärung der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen die Annahme einer Kraft nothwendig ist, welche die in den ungleichen Eigenschaften der zu verbindenden Körper liegenden Hindernisse gegen eine Vereinigung derselben zu einem gleichartigen Ganzen überwindet (vergl. bei Verwandtschaft).

Die Verbindungen nach veränderlichen und die nach festen Verhältnissen zeigen noch gewisse Verschiedenheiten, welche zur Beurtheilung, welcher Classe ein zusammengesetzter Körper zuzutheilen sei, in Betracht gezogen werden können. Weniger Werth hat hierfür, dass, wie man in früherer Zeit als etwas in der Regel Stattfindendes hervorhob, Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen sich vorzugsweise aus chemisch ähnlichen Körpern, Verbindungen nach festen Verhältnissen sich aus chemisch unähnlichen Körpern bilden sollen; denn auch sehr unähnliche Körper können sich nach veränderlichen, sehr ähnliche sich nach festen Verhältnissen vereinigen. Beachtenswerther ist, dass bei Verbindungen nach festen Verhältnissen die Eigenschaften (Aggregatzustand, Farbe, Löslichkeit und das chemische Verhalten noch in anderer Beziehung) im Allgemeinen ganz unabhängig sind von denen der Bestandtheile, und die Eigenschaften des einen Bestandtheils in der Verbindung mit dem andern, selbst wenn die Menge des letzteren sehr gering ist, vollständig abgeändert sein können; während bei Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen die Eigenschaften im Allgemeinen einen Uebergang zwischen denen der Bestandtheile bilden und die Eigenschaften des Bestandtheils, welcher in überwiegender Menge in der Verbindung enthalten ist, noch in dieser deutlich hervortreten. — Einen wichtigen Anhaltspunkt dafür, eine Verbindung als nach festem Verhältniss zusammengesetzt zu betrachten, giebt der Nachweis ab, dass sie unter verschiedenen Umständen (auf trockenem oder nassem Wege, bei wechselnder Temperatur, bei wechselndem Druck u. a.) dargestellt

doch stets dieselbe Zusammensetzung zeigt; dass, wenn man auf sie wiederholt Lösungsmittel, so dass nur ein Theil gelöst wird, einwirken lässt, das ungelöst Bleibende stets dieselbe, und auch es und das in Lösung Uebergehende die nämliche Zusammensetzung hat; dass bei wiederholtem Umkrystallisiren ihre Zusammensetzung sich nicht verändert; dass sie als ein Ganzes einer Aenderung des Aggregatzustandes fähig ist, bei einer constanten Temperatur vollständig schmilzt oder erstarrt, bei einer constanten Temperatur siedet und sich dabei vollständig in Dampf verwandelt. Bei Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen zeigen sich Aenderungen im Zusammensetzungsverhältniss je nach den Umständen (bei gesättigten Lösungen oder Absorptionen z. B. je nach Temperatur oder Druck) oder stetige Aenderungen dieses Verhältnisses unter zersetzenden Einflüssen (Temperaturerniedrigung z. B. bei gesättigten Salzlösungen, Temperaturerhöhung bei Absorptionen, Einwirkung von Lösungsmitteln u. a.), wie sie bei Verbindungen nach festen Verhältnissen nicht vorkommen; und bei Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen ist gewöhnlich der Uebergang in einen andern Aggregatzustand mit einer Zersetzung verbunden, sofern ein Theil einer solchen Verbindung bei einer andern Temperatur erstarrt oder flüssig wird oder den Dampfzustand annimmt, als ein anderer. — Endlich noch zeigt sich bezüglich der Temperaturveränderung, welche bei der Bildung von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen statt hat, wesentlich der Einfluss der Aenderung im Aggregatzustand, welche diese Bildung etwa begleitet. Bei der Verflüssigung fester Körper, indem sie zu Bestandtheilen von Lösungen nach veränderlichen Verhältnissen werden, wird wie bei dem Schmelzen der Körper Wärme latent und tritt Temperaturerniedrigung ein; bei der Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten wird wie bei der Verdichtung elastisch-flüssiger Körper zu tropfbar-flüssigen Wärme frei. Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen wird aber ohne Rücksicht darauf, welche Aenderungen im Aggregatzustand dabei vor sich gehen, in der Regel Wärme frei.

Die angeführten Merkmale genügen nicht in allen Fällen, mit Sicherheit darüber zu entscheiden, ob eine Verbindung nach festem Verhältniss zusammengesetzt sei oder nicht, und wiederholt hat man eine Zeit lang eine Verbindung als nach festem Verhältniss zusammengesetzt betrachtet, während man später erkannte, dass sie eine Verbindung nach veränderlichem Verhältniss ist. Bei ganz gleicher Löslichkeit zweier Körper kann die Behandlung einer Verbindung derselben nach veränderlichen Verhältnissen mit dem Lösungsmittel wie auch das Umkrystallisiren die Zusammensetzung ungeändert lassen. Ebenso kann eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen, deren Bestandtheile zwei Flüssigkeiten von gleichem Siedepunkt sind, einen ganz constanten Siedepunkt haben; oder für die Absorption eines Gases in einer Flüssigkeit kann bei einem gewissen Zusammensetzungsverhältniss sich ein constanter Siedepunkt und Gleichbleiben der Zusammensetzung bei der Destillation ergeben, ohne dass daraus mit Bestimmtheit zu folgern wäre, dass diese Verbindung eine nach festem Verhältniss sei. Es wurde im Artikel S i e d e n (Bd. VII, S. 882) daran erinnert, dass z. B. für die wässerige Chlorwasserstoffsäure von constantem Siedepunkt in neuerer Zeit nachgewiesen worden ist, sie sei keine Verbindung nach festen sondern eine nach veränderlichen Verhältnissen,

und zwar durch den Nachweis, dass solche Säure je nach dem verschiedenen Druck, unter welchem sie bei constanter Temperatur siedet, wechselnde und zwar mit dem Druck stetig sich ändernde Zusammensetzung hat. — Wenn es auch das überwiegend Häufigere ist, dass Verbindungen nach festen Verhältnissen den Aggregatzustand als Ganzes ändern, Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen hingegen vorzugsweise bei solchen Aenderungen des Aggregatzustandes Zersetzung erleiden, so liegt doch auch hierin nicht immer ein Mittel, beiderlei Verbindungen zu unterscheiden; das Schwefelsäurehydrat $HO.SO_3$ z. B. wird bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand und umgekehrt bei theilweisem Schmelzen und wieder Erstarrenlassen in seiner Zusammensetzung nicht verändert; aber diese Verbindung, welche als eine nach festem Verhältniss zu betrachten ist, kann nicht ohne Zersetzung verdampft werden, sondern bei dem Erhitzen derselben entweicht etwas wasserfreie Säure, und mit constantem Siedepunkt verdampft dann eine etwas wasserhaltigere Säure, für welche vielleicht noch nachgewiesen wird, dass ihre Zusammensetzung je nach den Umständen — dem Druck z. B. unter welchem das Sieden erfolgt — wechselt und sie somit nur eine Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen ist.

Dieselben zwei Substanzen können sich manchmal nach festen und nach veränderlichen Verhältnissen zu Verbindungen vereinigen; in demselben gleichartigen Ganzen kann ein und derselbe Körper theilweise Bestandtheil einer Verbindung nach festem, theilweise Bestandtheil einer Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen sein. Jod und Schwefel z. B. lassen sich zu Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen vereinigen, aber auch zu einer wohlkrystallisirenden Verbindung nach festem Verhältniss S_2I; Pyrophosphorsäurehydrat vereinigt sich mit Wasser zu Lösungen nach veränderlichen Verhältnissen, aber auch nach festem Verhältniss zum Hydrat der gewöhnlichen (dreibasischen) Phosphorsäure; in einer wässerigen Lösung von Glaubersalz hat man das Wasser theilweise als mit dem schwefelsauren Natron zu einem nach festem Verhältniss zusammengesetzten Hydrat $NaO.SO_3 + 10\,HO$, theilweise als mit diesem Hydrat zu einer Verbindung (der Lösung) nach veränderlichen Verhältnissen enthalten anzunehmen.

Namentlich auf Verbindungen nach festen Verhältnissen beziehen sich noch einige Benennungen und Unterscheidungen, welche hier kurz erwähnt werden mögen.

Man unterscheidet festere und losere Verbindungen je nach der grösseren oder der geringeren Beständigkeit oder dem Widerstand, welchen sie einer chemischen Veränderung entgegensetzen. — Man unterscheidet, je nachdem zwei, drei oder mehr Elemente in die Zusammensetzung einer Verbindung eingehen, binäre, ternäre u. s. w. Verbindungen; man spricht aber auch von Verbindungen, dass sie als binäre zu betrachten seien, in dem Sinne, dass man alle in Einem Atom von ihnen enthaltenen elementaren Atom als zu zwei Gruppen, welche die näheren Bestandtheile des Atoms der Verbindung seien, gegliedert annimmt. — Nach der Zahl der Elemente, welche zusammentreten, und der Zusammengesetztheit der Bestandtheile, welche man in Verbindungen annimmt, unterscheidet man einfachere und complicirtere Verbindungen; nach der Zusammengesetztheit der Bestandtheile specieller noch als Verbindungen erster Ordnung die

aus zwei unzerlegbaren Körpern sich bildenden (HO; KO; ZnO; SO_3 z.B.), als Verbindungen zweiter Ordnung diejenigen, welche eine Verbindung erster Ordnung als Bestandtheil in sich enthalten ($\text{Gl} + 10\,HO$, $KO.HO$; $ZnO.SO_3$ u. a.), als Verbindungen dritter Ordnung wiederum die eine Verbindung zweiter Ordnung als Bestandtheil in sich enthaltenden ($ZnO.SO_3 + 7\,HO$; $ZnO.SO_3 + KO.SO_3$) u. s. w. Der letzteren Eintheilung der Verbindungen je nach der Ordnung derselben legt man jetzt weniger Wichtigkeit bei als früher, weil man jetzt es als zweifelhafter betrachtet, ob oder in welchen Verbindungen die näheren Bestandtheile wirklich erkannt werden können. In dem Vorhergehenden haben wir den Ausdruck: Bestandtheile im weiteren Sinne des Wortes gebraucht zur Bezeichnung der Körper, durch deren Vereinigung sich eine Verbindung bildet. Aber für viele Fälle ist schon seit längerer Zeit anerkannt, dass die zu einer Verbindung zusammentretenden Körper nicht als nähere Bestandtheile in der Verbindung enthalten seien, und in der neueren Zeit hat man noch viel allgemeiner in Zweifel gezogen, dass die Synthese complicirterer Verbindungen etwas Sicheres über die Constitution oder die näheren Bestandtheile derselben lehren könne. *Kp.*

Verbleien. Da das Blei der Einwirkung von mancherlei Agentien besser widersteht als Eisen, Zink, Zinn, hat man sich bemüht, eiserne, auch kupferne und messingene Bleche, Kessel u. s. w. mit Blei zu überziehen. Früher war man darauf beschränkt, eiserne Gegenstände, welche z. B. der Einwirkung von Schwefelsäure widerstehen sollten, mit Bleiblech zu übergiessen und wo nöthig die Schnittflächen mit Hülfe des Wasserstoffgebläses zu verlöthen. So überzieht man heute noch die Dreifüsse, welche in den Salpeterkammern bei der Fabrikation der Schwefelsäure nach englischer Methode die Steingutschalen der Cascaden tragen, mit Bleiröhren und Bleiblech. Schalen und Kessel z. B. zur Behandlung von Kochsalz mit Schwefelsäure bei der Darstellung von Glaubersalz für die Glasfabriken, welches kein Eisen enthalten soll, schlägt man mit Bleiplatten aus, die man durch Hämmern an die Wände einer abgenutzten oder gesprungenen gusseisernen Pfanne dicht aufdrückt. Lévesque[1]) empfiehlt das zur Unterlage dienende Metall entweder zuerst zu verzinnen oder zu verzinken, dann ein zweites Gefäss aus dünnem Eisenblech so anzufertigen und aufzustellen, dass es überall einen gleich weiten der Dicke der erstrebten Bleischicht entsprechenden Abstand von dem zu verbleienden Gefässe behält. Die innere Form reibt man sorgfältig mit Graphit ab und giesst in den Zwischenraum Blei, nachdem man sowohl die Unterlage wie die Form durch um- und eingelegte Kohlen oder durch einen heissen Luftstrom passend erwärmt hat. Das Blei wird an der Verzinnung haften, an der graphitirten Form nicht.

In vielen Fällen sind jedoch diese dicken Ueberzüge weder nöthig noch brauchbar. Aber eine Verbleiung des Eisens mit reinem Blei gelingt nicht so leicht wie die Verzinnung. Parkes[2]) schlägt daher vor, eine Legirung aus 9 Thln. Blei, 1 Thl. Zinn, 1 Thl. Antimon mit

[1]) Armengaud, Génie industr. 1854, p. 298; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 104. — [2]) Chem. Gaz. 1849, p. 492; Jahresber. von Liebig u. Kopp, 1847 u. 1848, Bd. I, S. 1027.

einem Gemisch von Kochsalz und Chlorbarium bedeckt zu schmelzen und in dieselbe die Eisenbleche mit blanker Oberfläche einzutauchen, auf gleiche Weise wie bei der Verzinnung (s. d. Art.) verfahren wird. Callan [1]) giebt an, dass man auch Legirungen von 7 bis 8 Loth Blei mit 1 Thl. Zinn verwenden könne, Legirungen welche aber zugleich etwas Antimon und Zink enthielten seien jedoch dauerhafter.

So überzogener Draht widerstehe besser als verzinkter dem Meerwasser und solche Bleche besser als alles andere der auflösenden Wirkung des Zuckersaftes, der eisernen Schiffen so gefährlich bei dem Transport von Rohzucker sich erweise.

Girard's [2]) Vorschlag, die Schwierigkeit des festen Anhaftens des reinen Bleies auf Eisen durch Legirung desselben mit 1 bis 2 Proc. Zinn und 6 Proc. Arsen zu bewirken, wird für sehr viele Zwecke bedenklich erscheinen.

Leyshon [3]) giebt an, dass das Verbleien wohl gelinge, wenn man reines Blei in einer tiefen Pfanne schmelze und mit einem Zinkstabe, den man vorher mit Salmiaklösung abgerieben habe, umrühre, so dass wenigstens 1 Loth Zink auf 3 Centner Blei aufgelöst würde. Auf der Pfanne bringt er eine Scheidewand an, die nur wenig in die Legirung eintaucht. Auf der dadurch in zwei Hälften getheilten Oberfläche des geschmolzenen Bleies schwimmt einestheils ein Stück Salmiak, welches dieselbe rein erhält; die andere Hälfte ist mit feinem staubfreien Sand bedeckt. Man taucht das vorher in Säure abgebeizte in Salmiaklösung abgewaschene rasch in der Wärme getrocknete Eisenblech auf der einen Seite der Pfanne ein, führt es mit Hülfe einer Zange unter der Scheidewand durch und zieht es durch die Sanddecke heraus.

Morewood und Rogers [4]) führen das gereinigte Eisenblech durch ein Paar Walzen, welche in das Bleibad tauchen, in dasselbe ein, ein zweites Walzenpaar hebt das Blech wieder heraus und streift das anhängende Metall nach Verlangen mehr oder weniger ab, während zugleich die Oberfläche dadurch glätter wird. Nach derselben Mittheilung soll man auch Zink mit Blei plattiren können, wenn man Bleche von beiden Metallen, welche blank geschabt sind, aufeinanderlegt und zwischen Walzen kalt hindurchgehen lässt, die so fest gestellt sind, dass sie das Zink etwas strecken.

Bringt man Kupfer oder Messingblech in eine heisse Lösung von Bleioxyd in alkalischer Lauge [5]) und berührt es mit einem Stück Zinn, so schlägt sich auf dem Blech eine gleichmässige Lage von Blei nieder, während sich Zinn löst. Ist das Blech stellenweise verzinnt, so setzt sich hier das Blei in viel dickerer Lage ab. Es scheint, als sei hierdurch die Möglichkeit gegeben, kupferne Gefässe mit einer so starken Bleischicht auszukleiden, dass sie z. B. in der Weinsäurefabrikation Anwendung finden können. Ein schwacher galvanischer Strom schlägt aus solcher Lösung Blei in zusammenhängender Schicht nieder [6]).

Das technische Verfahren demgemäss die heute im Handel nicht selten mehr vorkommenden und gesuchten verbleieten Eisenwaaren

[1]) Practical Mechan. Journ. 1854, p. 67; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 44. — [2]) Technologiste 1853, p. 295. — [3]) Polyt. Centralbl. 1861, p. 1301 aus Rep. of pat. Invent. 1861, p. 24. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 354, aus dem Rep. of pat. Invent. 1853, p. 357. — [5]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 313. — [6]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXIX, S. 82.

fabricirt werden, scheint noch als Geheimniss behandelt und nicht veröffentlicht zu sein. *V.*

Verbrennung, Verbrennen nennt man allgemein die unter Entwickelung von Licht und Wärme vor sich gehende chemische Verbindung zweier Körper, namentlich wenn mindestens der eine derselben bei dem Eingehen in die Verbindung den elastisch-flüssigen Zustand besitzt. Man bezeichnet die unter Erglühen vor sich gehende Verbindung eines festen und eines flüssigen Körpers z. B. des Baryts mit geschmolzener wasserfreier Schwefelsäure gewöhnlich nicht als ein Verbrennen; aber die unter Erglühen erfolgende Verwandlung des Baryts zu schwefelsaurem Baryt, wenn diese Base erwärmt der Einwirkung des Dampfes von wasserfreier Schwefelsäure ausgesetzt wird, eine Verbrennung zu nennen, widerstrebt ebenso wenig dem Sprachgebrauch, als die unter Entwickelung von Licht und Wärme vor sich gehende Bildung von Chlorantimon bei dem Einstreuen von gepulvertem Antimon in Chlorgas, oder die in gleicher Weise sich zeigende Bildung von Schwefeleisen aus erhitztem Eisen in Schwefeldampf, oder die unter Erglühen erfolgenden Verbindungen brennbarer Körper mit Sauerstoff als Verbrennungen zu bezeichnen. Bei weitem die grösste Zahl von Verbrennungen beruht auf Verbindung mit Sauerstoff, und unter einem brennbaren oder verbrennlichen Körper versteht man gewöhnlich geradezu einen der Vereinigung mit Sauerstoff unter Erglühen zu einer oder mehreren Verbindungen fähigen Körper, und unterscheidet, je nachdem verschiedene Körper leichter oder nur unter Mitwirkung begünstigender Umstände solche Vereinigung mit Sauerstoff zeigen, leichter oder schwerer verbrennliche Körper.

Eine absolute Unterscheidung brennbarer und verbrennender Körper (combustibler Substanzen und Combustoren) ist nicht haltbar. So lange man die brennbaren Körper als ein eigenthümliches Princip der Brennbarkeit (vergl. Phlogiston in Bd. VI, S. 227) in sich enthaltend betrachtete, welches aus ihnen unter Feuererscheinung austreten könne, und andere Körper (die die Verbrennung unterhaltenden) als fähig, dieses Princip hierbei in sich aufzunehmen, konnte eine solche Unterscheidung als berechtigt erscheinen. Jetzt ist für jede Verbrennung eine gleichmässige Theilnahme beider sich vereinigender Substanzen anzunehmen, und wenn auch der Sprachgebrauch noch dahin geht, eine innerhalb eines elastisch-flüssigen Körpers mit diesem sich verbindende erglühende oder eine Flamme bildende Substanz als die brennbare und den die Atmosphäre um diese Substanz bildenden Körper als den die Verbrennung unterhaltenden zu bezeichnen, so ist diese Unterscheidung passiv und activ verbrennender Körper, welche man sonst wohl versucht hat, doch nicht gegründet. Man kann Sauerstoff, welcher in Wasserstoffgas, ölbildendes Gas oder andere brennbare Gase einströmt, anzünden und mit Flamme verbrennen sehen, und ebenso wie unter diesen Umständen der Sauerstoff als das in den anderen Gasen brennbare Gas erscheint, so verbrennt auch der Sauerstoff der Luft, welche mittelst des Löthrohrs in eine Flamme geblasen wird, im Innern der hier vorhandenen der Vereinigung mit Sauerstoff fähigen Gase.

Je nach der Intensität der Wärme- und Lichtentwickelung und der Schnelligkeit, mit welcher die Vereinigung der sich verbindenden Körper sich vollzieht, unterscheidet man rasche und langsame Ver-

brennungen; eine solche Unterscheidung ist namentlich zu machen, wenn dieselbe Substanz unter verschiedenen Umständen z. B. auf verschiedene Temperatur erhitzt sich mit einer anderen nach verschiedenem Mengenverhältniss zu vereinigen im Stande ist. So z. B. zeigt Phosphor in sauerstoffhaltigem Gas bei gewöhnlicher Temperatur langsame Verbrennung (unter schwacher Wärme- und nur im Dunkeln wahrzunehmender Lichtentwickelung) zu phosphoriger Säure, bei stärkerer Erhitzung hingegen rasche Verbrennung (unter intensiver Wärme- und Lichtentwickelung) zu Phosphorsäure. Mehr uneigentlich spricht man auch wohl von langsamer Verbrennung, wenn Substanzen, die wirklicher Verbrennung unter Feuererscheinung fähig sind, sich mit Sauerstoff langsam, so dass nur schwächere Wärmeentwickelung und keine Lichtentwickelung erfolgt, verbinden. Weingeist ist der raschen Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser fähig, und auch wenn man den Dampf desselben mit einem erwärmten Platindraht und Luft in Berührung kommen lässt einer sogenannten langsamen Verbrennung zu Wasser, Aldehyd und Essigsäure u. a. unter solcher Wärmeentwickelung, dass der Platindraht im Glühen erhalten wird; und man bezeichnet selbst noch als langsame Verbrennung des Weingeistes zu Essigsäure die in sauerstoffhaltiger Luft mittelst Platinschwarz einzuleitende und ohne jegliche Glüherscheinung vor sich gehende Einwirkung des Sauerstoffs auf den Weingeist. Ebenso hat man als Eremacausie (von ἠρέμα langsam, und καῦσις Verbrennen) die sonst als Verwesung bezeichneten bei gewöhnlicher Temperatur vor sich gehenden Fäulniss- und Gährungsvorgänge, bei welchen Oxydation stattfindet, benannt.

Die Intensität der Lichtentwickelung bei Verbrennungen ist eine äusserst verschiedene, von dem schwachen Leuchten des verwesenden (langsamer Verbrennung unterliegenden) Holzes oder des langsam verbrennenden Phosphors bis zu der intensivsten Lichtentwickelung des Eisens, Phosphors u. a. bei dem raschen Verbrennen derselben in Sauerstoff wechselnde. Die Lichtentwickelung zeigt sich als das Leuchten oder Glühen des verbrennenden Körpers oder seines Verbrennungsproductes, wenn der erstere vor dem Verbrennen nicht den elastisch-flüssigen Zustand angenommen hat; als Flamme, wenn der verbrennende Körper vor der Verbrennung zu Gas oder Dampf geworden war, oder doch eine brennbare elastische Flüssigkeit entstehen liess. Die Verbrennung des Eisens in Sauerstoff erfolgt ohne, die des Schwefel- oder Schwefelkohlenstoffdampfes in Sauerstoffgas hingegen mit Flamme; Kohle verbrennt in Sauerstoffgas direct zu Kohlensäure ohne Flamme nur unter heftigstem Erglühen, aber bei dem Verbrennen von Kohle unter Umständen, dass sich an der Kohle auch Kohlenoxydgas bilden kann, welches dann weiter zu Kohlensäure verbrennt, ist eine Flamme wahrnehmbar.

Die bei der Verbrennung frei werdende Wärme ist für die Verbrennung verschiedener Substanzen eine sehr ungleiche (vergl. Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen) und kann auch bei der Verbrennung derselben Substanz in sehr ungleichem Grade bemerklich sein, je nachdem die Verbrennung eine beschleunigte oder eine langsamer vor sich gehende ist, sofern im letzteren Falle die Wärme in dem Masse wie sie frei wird von den die verbrennende Substanz umgebenden Körpern abgeleitet wird, und sich deshalb an ihr oder dem Verbrennungsproduct nicht so concentriren und solche Steigerung

der Temperatur nicht bewirken kann, wie dies bei beschleunigter Verbrennung der Fall ist; der Temperatureffect d. i. welcher Hitzgrad hervorgebracht wird ist bei jeder Verbrennung um so grösser, in je kürzere Zeit dieselbe zusammengedrängt ist. Aber bei der Verbrennung eines gewissen Gewichtes einer brennbaren Substanz zu denselben Verbrennungsproducten wird immer dieselbe Menge Wärme frei (mag Weingeist z. B. an einem dünnen Docht allmälig, ohne dass beträchtlicher Erhitzungseffect wahrnehmbar wäre, verbrennen oder die Verbrennung derselben Menge Weingeist an einem dicken Docht durch Einblasen von Sauerstoffgas zur Hervorbringung sehr hoher Temperatur beschleunigt werden); bei der Verbrennung einer Substanz zu verschiedenen Verbrennungsproducten (der Kohle z. B. zu Kohlenoxyd oder zu Kohlensäure, des Phosphors zu phosphoriger Säure oder zu Phosphorsäure) ist aber die Menge der entwickelten Wärme eine ungleiche.

Die Verbrennung beginnt bei einer gewissen Temperatur dem Verbrennungspunkt oder der Entzündungstemperatur. Diese ist für verschiedene Substanzen und für verschiedene Arten der Verbrennung eine ungleiche: Phosphor unterliegt in sauerstoffhaltigem Gas bei gewöhnlicher Temperatur der langsamen Verbrennung zu phosphoriger Säure, bei etwa 60° C. der raschen Verbrennung zu Phosphorsäure, Schwefel erst bei etwa 250° C. der Verbrennung zu schwefliger Säure. Die Verbrennung von Wasserstoffgas oder Kohlenoxydgas in atmosphärischer Luft kann durch ein rothglühendes Eisen, die von ölbildendem Gas nur durch stärker erhitztes (hellrothglühendes) Eisen eingeleitet werden, und Sumpfgas wird erst bei noch höherer Temperatur (durch weissglühendes Eisen) zum Verbrennen gebracht; die Verbrennung von Schwefelkohlenstoffdampf kann schon durch einen auf 150° C. erhitzten Körper eingeleitet werden. Die Entzündungstemperatur von Gasen kann aber durch Beimischung anderer Gase oder Dämpfe erheblich abgeändert werden; Kohlenoxydgas oder Wasserstoffgas, welchem etwa 3 Proc. Schwefelkohlendampf beigemischt sind, lässt sich, wenn in die Luft strömend, schon durch einen wenig über 200°C. heissen festen Körper entzünden, während die Entzündungstemperatur des ölbildenden Gases durch eine solche Beimischung von Schwefelkohlenstoffdampf nicht bemerklich erniedrigt wird; die Erniedrigung der Entzündungstemperatur, welche Kohlenoxydgas in Folge der Beimischung von Schwefelkohlenstoffdampf zeigt, wird sogar durch Zusatz einer Spur von ölbildendem Gas wieder aufgehoben.

Wie ein leichter entzündlicher Körper einen schwerer entzündlichen zum Verbrennen bringen, und wie ein an einer Stelle bis zur Entzündungstemperatur erhitzter Körper die Verbrennung auf seine ganze Masse sich fortpflanzen lassen kann, hängt von verschiedenen Umständen ab, die hier zu betrachten sind.

Ein brennender Körper theilt die Verbrennung einem andern brennbaren mit, wenn er den letztern bis zu seiner Entzündungstemperatur erhitzt, ohne ihm den Zutritt des zur Unterhaltung der Verbrennung nöthigen Gases abzuschneiden. Zunder theilt im Sauerstoffgas einer Stahlfeder, Terpentinöl auf dem Docht einer Oellampe dem Oel die Verbrennung mit. Phosphor inmitten einer Weingeistflamme schmilzt nur ohne sich zu entzünden; die Sauerstoffabsorption durch einen brennenden Körper verhindert hier das Brennen eines anderen durch den ersteren

bis auf seine Entzündungstemperatur erhitzten, und aus gleichem Grund wird das Anzünden eines Holzstäbchens an einer Phosphorflamme erschwert.

Wenn ein fester Körper in einem Gas, in welchem er verbrennen kann, oder ein verbrennliches Gasgemisch an einer Stelle auf die Entzündungstemperatur erhitzt ist, so pflanzt sich die Verbrennung dann weiter fort, wenn die an jener Stelle vor sich gehende Wärmeentwickelung benachbarte Theile des brennbaren Körpers oder des Gasgemisches bis zu der Entzündungstemperatur erhitzen kann. So brennt ein Schwefelfaden, an einem Ende entzündet, weiter; so brennt ein Holzspan weiter, wenn die an einer Stelle durch Entzündung und Verbrennen derselben entwickelte Wärme die benachbarten Stellen hinlänglich hoch erhitzen kann, dass sie der trockenen Destillation unterworfen und die sich entwickelnden Gase wie die rückständige Kohle auf die Entzündungstemperatur gebracht werden; so verbreitet sich die Verbrennung in einem Gemische von 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, wenn an einer Stelle durch den elektrischen Funken oder einen erhitzten Körper eingeleitet, rasch weiter, weil die bei der Verbrennung der kleinsten Menge dieses Knallgases entwickelte Wärmemenge unter gewöhnlichen Umständen (dem gewöhnlichen Druck) die benachbarten Mengen des Gasgemisches bis zur Entzündungstemperatur erhitzen kann. Ein Weiterbrennen findet aber nicht statt bei Gasgemischen, wenn dieselben sehr stark verdünnt sind und der grössere Abstand der kleinsten Theilchen der Uebertragung der Wärme ein Hinderniss bietet (wenn ein elektrischer Funke durch Knallgas schlägt, das unter $^1/_{18}$ atmosphärischem Druck steht, so pflanzt sich die auf der Bahn des Funkens noch vor sich gehende Verbindung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff nicht mehr weiter fort, es erfolgt keine Verpuffung), oder wenn die Verbrennungswärme nicht bloss zur Erwärmung des brennbaren Gasgemisches, sondern auch eines im Ueberschuss vorhandenen Bestandtheils dieses Gemisches oder eines indifferenten Gases verbraucht wird [1]). So geht keine Verbrennung mehr vor sich, wenn 1 Vol. Knallgas (aus $^2/_3$ Vol. Wasserstoffgas und $^1/_3$ Vol. Sauerstoffgas bestehend) mit 2,89 Vol. Kohlensäure, 3,93 Vol. Wasserstoffgas oder 10,68 Vol. Sauerstoffgas gemischt unter dem Druck einer Atmosphäre abgeschlossen und ein elektrischer Funken darin hervorgebracht wird, während unter sonst gleichen Umständen das Knallgas in einer Mischung von 1 Vol. desselben auf 2,82 Vol. Kohlensäuregas, 3,37 Vol. Wasserstoffgas oder 9,35 Vol. Sauerstoff noch zu Wasser verbrennt. Die Grenze, bei welcher für ein verbrennliches (der Verbindung nach festem Verhältniss unter Feuererscheinung fähigen) Gasgemische bei steigendem Zusatz eines unverbrennlichen Gases (solcher Verbindung unter den bestehenden Umständen unfähigen d. i. eines im Ueberschuss über jenes Verhältniss vorhandenen Bestandtheils dieses Gasgemisches oder eines anderen Gases) die Entzündlichkeit aufhört, ist eine für bestimmte Umstände ganz scharf gezogene, kann aber für ungleiche Umstände eine wechselnde sein, so z. B. je nach der Temperatur welche das ganze Gasgemische bei dem Versuche es zu entzünden bereits hat, oder je

[1]) Ueber die Entzündlichkeit solcher Gasgemische und was für die Verbrennung bei ihnen in Betracht kommt vergl. namentlich Bunsen's gasometrische Methoden, Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1857, S. 258.

nachdem es sich bei diesem Versuch frei ausdehnen kann oder nicht (bei der Ausdehnung wird Wärme gebunden und der Temperatureffect, welchen die bis zur Entzündungstemperatur erhitzten Gastheilchen bei ihrer Verbrennung auf die benachbarten ausüben können, geschwächt). Die Natur des beigemischten Gases, namentlich die Wärmecapacität desselben (von welcher abhängt, welche Temperaturerhöhung eine gewisse Menge des Gases durch eine gewisse Wärmemenge erfährt) ist, wie auch schon aus den eben angeführten Beispielen hervorgeht, wesentlich von Einfluss darauf, eine wie grosse Menge eines Gases einem brennbaren Gasgemische zugesetzt werden kann, ohne dass in diesem die Fortpflanzung der an einer Stelle eingeleiteten Verbrennung aufgehoben wird. Denn diese Fortpflanzung der Verbrennung, nicht die Verbrennlichkeit an sich ist es, welche durch einen Ueberschuss eines Gases oder ein fremdes Gas aufgehoben wird; Wasserstoffgas, welches mit dem 20fachen Volumen Sauerstoffgas gemischt nicht mehr durch den elektrischen Funken zur Verbrennung gebracht wird, verbrennt in dieser Mischung vollständig zu Wasser, wenn sie durch eine hinlänglich lange glühende Röhre geleitet wird.

Ebensowohl wie die Beimischung eines Gases zu einer verbrennlichen Gasmischung kann auch die Beimischung eines fremden Gases zu dem, welches die Verbrennung eines in es gebrachten festen Körpers oder eines einströmenden Gases zu unterhalten vermag, die Fortdauer oder Fortpflanzung der Verbrennung aufheben, wiederum wenn die Beimischung von der Verbrennungswärme so viel behufs eigener Erwärmung entzieht, dass die Erhitzung des noch nicht verbrannten Theiles der brennbaren Substanz nicht bis zur Entzündungstemperatur steigt. In dieser Art wirkt der Stickstoff der atmosphärischen Luft wärmeentziehend; ein an einem Ende bis zur Verbindung mit Sauerstoff erhitzter Eisendraht brennt nicht in atmosphärischer Luft, wohl aber in reinem Sauerstoffgas weiter. Diese Wärmeentziehung durch fremde Gase wirkt auch dabei mit, dass eine Flamme von Leuchtgas oder einer Kerze zu brennen aufhört, wenn in der umgebenden Luft der Sauerstoffgehalt auf eine gewisse Grenze herabgesunken, aber noch keineswegs ganz verzehrt ist. Da in dichterer atmosphärischer Luft, wo einem verbrennenden Körper allerdings mehr Sauerstoff dargeboten wird als in luftverdünnterem Raume, mit der Menge des Sauerstoffs immer auch die des Wärme aufnehmenden Stickstoffs in gleichem Verhältnisse wächst, geht die Verbrennung von Kerzen, von Leuchtgas u. a. in dichterer Luft nach früheren Versuchen nur wenig, nach neueren Untersuchungen [1]) nicht merklich lebhafter vor sich, als in verdünnterer.

Wenn die bei der Verbrennung eines Theils eines brennbaren Körpers freiwerdende Wärme unter gewöhnlichen Umständen nicht hinreicht, benachbarte Theile desselben zur Verbrennung zu bringen, so kann dies doch unter abgeänderten Umständen der Fall sein. Namentlich wird dies begünstigt durch vorgängiges Erhitzen des brennbaren Körpers: Rothglühendes Eisen zeigt in atmosphärischer Luft keine eigentliche Verbrennung, wohl aber zum stärksten Weissglühen erhitztes Eisen namentlich in kleineren Stücken; krystallisirbare Essigsäure lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, so dass sie fortbrennt,

[1]) Frankland, Proceedings of the London Royal Society Vol. XI, p. 137, 366; Pogg. Annal. Bd. CV, S. 296; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 100.

entzünden, wohl aber bis nahe zum Siedepunkt erhitzte Essigsäure. Auch durch vorgängiges Erhitzen der Luft, welche eine Verbrennung zu unterhalten bestimmt ist, lässt sich der Verbrennungseffect erheblich steigern; vergl. Gebläseluft, erhitzte, Bd. III, S. 413.

Das Aufhören der Verbrennung eines Körpers, dadurch dass die den brennenden Theilen benachbarten Theile desselben nicht mehr bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden, kann durch Entziehung von Wärme in mehrfacher Art bewirkt werden. Das Zuführen von zu viel kalter Luft kann diesen Effect haben (das Ausblasen brennender Körper beruht oft hierauf, oft auch zugleich auf der mechanischen Entfernung des brennenden Dampfes oder Gases von dem noch nicht entzündeten). Feuchtes Holz brennt nicht weiter, weil die bei der Verbrennung des entzündeten Theiles frei werdende Wärme nicht ganz zur Erhitzung der benachbarten Holztheile, sondern auch zur Verdampfung von Wasser verwendet wird. Ein sehr dichter Körper, namentlich wenn er die Wärme gut leitet, kann das Fortbrennen versagen, weil die von den brennenden Theilen aus frei werdende Wärme nicht auf die nächstliegenden beschränkt bleibt, sondern sich sogleich auf eine grössere Masse des Körpers verbreitet, ohne diese bis auf die Entzündungstemperatur zu erhitzen (sehr dichte Kohle brennt an einer Stelle zum Glühen erhitzt deshalb nicht weiter, während lockere Kohle von einer Stelle aus, wo sie entzündet wurde, leicht vollständig verbrennt). Fremde Körper können, je nachdem sie die Wärme gut leiten oder nicht, das Erlöschen oder Fortbrennen brennender Körper bedingen; ein brennender Tropfen Schwefel, welcher auf schlecht leitendes Holz fällt, verbrennt auf diesem vollständig, während er auf ein gut leitendes Metall fallend darauf bald erlischt; in einem brennbaren Gasgemische kann die Weiterentzündung durch ein Metallgewebe, welches das Gasgemisch unter seine Entzündungstemperatur abkühlt, unterbrochen werden (vgl. Sicherheitslampe Bd. VII, S. 849). — Umgekehrt kann unter günstigen Umständen, so dass die bei der Verbindung mit Sauerstoff frei werdende Wärme sich auf kleineren Massen des oxydirbaren Körpers anhäuft, diese Wärme Verbrennung einleiten (Selbstentzündung, s. Pyrophore) oder langsame Verbrennung zu rascher steigern, fein zertheilte Kohle, poröse organische Substanzen welche mit sauerstoffabsorbirenden Substanzen trocknendem Oel z. B. getränkt sind, können Selbstentzündung zeigen; bei fein zertheiltem nur mit schlechten Wärmeleitern in Berührung befindlichem Phosphor geht die langsame Verbrennung besonders leicht in die rasche über.

Die Ausdrücke: vollkommene und unvollkommene Verbrennung, werden in zweifachem Sinne gebraucht. Einmal um zu bezeichnen, ob ein Körper seiner ganzen Masse nach oder nur zum Theil einer Verbrennung unterlag, was richtiger als vollständige und theilweise Verbrennung unterschieden wird. Letztere kann statthaben, wenn die das Verbrennen unterhaltende Substanz in unzureichender Menge vorhanden ist; wenn die noch unverbrannten Theile aus den eben besprochenen Gründen nicht mehr auf die Entzündungstemperatur erhitzt werden; wenn das Verbrennungsproduct den noch unverbrannten Theil umgiebt und vor der weiteren Einwirkung der die Verbrennung unterhaltenden Atmosphäre schützt (Eisen verbindet sich bei Rothglühhitze mit Sauerstoff, aber das oberflächlich gebildete Oxydoxydul wirkt für längere Zeit schützend auf die innere Masse des Ei-

sens; heftig weissglühendes Eisen zeigt in der Luft und zum Glühen erhitztes Eisen in Sauerstoffgas andauerndere Verbrennung, welche dadurch, dass bei der höheren Temperatur das Eisenoxydoxydul schmilzt und abfliesst, begünstigt wird). Andererseits bezeichnet man als vollkommene Verbrennung die Verbindung der brennbaren Substanz mit dem möglichen Maximum an Sauerstoff, als unvollkommene die mit einer geringeren Menge (Verbrennen des Phosphors zu Phosphorsäure ist in diesem Sinne vollkommene, Verbrennung zu phosphoriger Säure unvollkommene Verbrennung).

Ueber die sogenannte Selbstverbrennung vgl. Bd. VII, S. 786.

Kp.

Vercoacken, Verkoken, d. i. Verkohlen der Steinkohlen (s. d. Art. Bd. VIII, S. 254).

Verdampfen, s. Abdampfen 2. Aufl. Bd. I, S. 2, und **Verdunsten** s. d. Art.

Verdauung[1]). Um in Blut und Gewebe übergehen zu können, müssen die Nahrungsmittel eine chemische und moleculare Umsetzung erleiden, welche durch die Secrete gewisser Organe vermittelt wird. Diese der Assimilation der Nahrungsmittel vorhergehende Umwandlung derselben nennen wir Verdauung, und die dabei thätigen Organe Verdauungsorgane. Wir haben es hier natürlich nur mit den chemischen Vorgängen dieses Processes zu thun, der bereits in der Mundhöhle beginnt und erst im Dickdarm sein Ende erreicht. Die dabei betheiligten Secrete sind der Speichel, der Magensaft, der pankreatische Saft (Bauchspeichel), die Galle und der Darmsaft. Da die Bedeutung dieser Secrete für die Verdauung bereits unter Speichel, pankreatischer Saft, Magensaft, Pepsin, Galle und Darmsaft (s. d. einzelne Art.) grossentheils erörtert, und auch der ganze Vorgang unter „Ernährung" (2. Aufl. Bd. II, 3. Abth. S. 821) in den allgemeinsten Umrissen gegeben ist, so beschränken wir uns hier darauf, die Magenverdauung mit besonderer Berücksichtigung der neueren wichtigen Untersuchungen von Lehmann, Brücke, Meissner u. A. näher ins Auge zu fassen, und das hierüber unter Magensaft und Pepsin Gesagte zu ergänzen.

Es kann gegenwärtig als ausgemacht gelten, dass als charakteristische und mit seiner physiologischen Function in nächster Bezie-

[1]) Literatur: Bidder u. Schmidt, Verdauungssäfte u. Stoffwechsel, S. 29. — Cl. Bérnard, Léçons de physiol. experiment. Paris 1856. — C. Schmidt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 42. — Hübbenet, Disquisit. de succ. gastr. Dissert. Dorpat. 1850. — Grünewaldt, Archiv f. phys. Heilk. Bd. XIII, S. 459. — Schröder, Succ. gastr. hum. vis digest. Dissert. Dorpat. 1853. — F. Smith, Journ. de physiol. T. I, p. 146. — Knoop Coopmans, Archiv. f. holl. Beitr. Bd. I, S. 1. — E. Brücke, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien, Bd. XXXVII, S. 131; Bd. XLIII, S. 601; vergl. ausserd. Ludwig, Lehrb. d. Physiol. 2te Aufl. Bd. II, S. 356, 625. — Meissner, Zeitschr. f. rat. Med. [3.] Bd. VII, VIII, X. — Meissner u. Büttner, Zeitschr. f. rat. Med. Bd. XII, S. 46; vergl. ausserd. Ber. üb. d. Fortschritte d. Anat. u. Physiol. herausgegeben von Henle, Keferstein u. Meissner im Jahre 1861, S. 243. — Hoppe, Archiv f. pathol. Anat. Bd. X, S. 144; vergl. ausserd. Lehmann, Lehrb. d. phys. Chem. 2te Aufl. Bd. II, S. 35. — Derselbe, Zoochemie 1858, S. 24. — Gorup-Besanez, Lehrb. d. physiol. Chem. S. 451 u. 757. — Frerichs, Art. Verdauung im Handwörterb. d. Physiol.

hung stehende Bestandtheile des Magensaftes nachstehende anzusehen sind: a) ein organischer in Wasser löslicher Extractivstoff das Pepsin (s. d. Art.) das eigentliche wenn auch immer noch nicht isolirte Verdauungsferment, welches unter Mitwirkung freier Säuren feste und geronnene Albuminate und Albuminoide mehr oder minder rasch löst; b) ein grosser Reichthum an Chlormetallen, worunter Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlormagnesium und Eisenchlorür; c) freie Säuren und zwar Salzsäure oder Milchsäure oder beide zugleich. Dass die sich im Magensaft findende freie Salzsäure dem Labdrüsensecrete als solchem zukommt, ist durch eine Reihe zuverlässiger Beobachtungen ausser allem Zweifel gesetzt. Freie Salzsäure findet sich gerade in dem Safte, der aus dem seit vielen Stunden nüchternen Magen durch mechanische Reizung gewonnen wird; da nun auch bei künstlichen Verdauungsflüssigkeiten die Salzsäure in ihrer Wirksamkeit durch keine andere Säure ersetzt werden kann, so ist es um so gewisser, dass diese Säure aus den Labdrüsen stammt, und nicht etwa im Magen selbst erst durch Zersetzung von Chlormetallen entsteht, da Brücke für diese Ansicht mehrere positive experimentelle Belege geliefert hat. Wodurch in den Labdrüsen die Zerlegung von Chlormetallen, denn nur aus einer solchen lässt sich das Auftreten freier Salzsäure erklären, vermittelt wird, ist unentschieden. Brücke hat die Meinung ausgesprochen, dass während des Lebens im Inneren der Labdrüsen Kräfte thätig seien, die die Säuren nach der einen, die Basen nach der anderen Richtung treiben, so dass die Säuren nach der Magenoberfläche gelangen, während sich die Basen nach der entgegengesetzten Richtung bewegen. Es handelte sich demnach hier um eine Elektrolyse durch Nervenwirkung. Beweise dafür aber, dass durch Nervenwirkung chemische Verbindungen und insbesondere Salze elektrolytisch zerlegt werden können, fehlen gänzlich. Wird der Magensaft dem gefüllten Magen entnommen, so ist immer Milchsäure und zuweilen Buttersäure vorhanden, während freie Salzsäure gänzlich fehlt oder nur in Spuren vorhanden ist (Lehmann, C. Schmidt, Heintz, Cl. Bérnard, Barreswil, Smith). Dass in diesem Falle die Buttersäure ihren Ursprung den Umsetzungen des Mageninhaltes verdankt, erscheint mindestens sehr wahrscheinlich; bezüglich der Milchsäure sind aber die Verhältnisse noch keineswegs völlig aufgeklärt. Der Annahme, dass die in den Labdrüsen gebildete freie Säure unter Umständen Milchsäure sein könnte, steht an und für sich nichts im Wege, allein sie scheint wenig wahrscheinlich, weil nicht einzusehen ist, warum die von den Labdrüsen secernirte Säure wechseln sollte; wahrscheinlich ist es vielmehr, dass der Unterschied der Säure des gefüllten und nicht gefüllten Magens daher kommt, weil ursprünglich zwar immer nur freie Salzsäure abgesondert wird, aber diese durch gewisse Salze des Mageninhalts nach Nahrungsaufnahme neutralisirt werden kann, indem dafür andere Säuren in Freiheit gesetzt werden. Finden sich im Mageninhalte buttersaure oder milchsaure Salze, so müssen diese durch die freie Salzsäure in Chlormetalle und freie Butter- oder Milchsäure umgesetzt werden. Da nach dem Genusse von Fleisch und Amylaceïs im Magen milchsaure Salze nothwendig vorkommen müssen, so hat das Auftreten freier Milchsäure im Mageninhalte nach derartiger Nahrung nichts Unerklärbares.

Das Verdauungsferment das Pepsin zu isoliren, ist immer noch

nicht gelungen. Ein Versuch dazu wurde neuerdings von Brücke gemacht. Brücke beobachtete nämlich, dass das durch Digestion mit verdünnter dreibasischer Phosphorsäure bereitete Extract der Magenschleimhaut des Schweines mit Kalkwasser nahezu neutralisirt einen Niederschlag gab, der ausser phosphorsaurem Kalk beinahe alles Pepsin enthielt. Diesen Niederschlag löste Brücke in Salzsäure, fällte abermals mit Kalkwasser, löste wieder in Salzsäure und schüttelte die salzsaure Lösung mit einer alkoholisch-ätherischen Cholesterinlösung; das sich abscheidende Cholesterin hielt nun das Pepsin gebunden; es wurde gesammelt, und um es vom Pepsin zu trennen, mit Aether extrahirt. Die nun restirende neutrale klar filtrirende Lösung löste mit Salzsäure angesäuert eine Fibrinflocke in kurzer Zeit auf. In der Lösung dieses Pepsins (?) bewirkten concentrirte Salpetersäure, Jodtinctur, Gerbsäure keine Trübung, eben so wenig Quecksilberchlorid; deutliche Trübung bewirkten Platinchlorid, neutrales und basisch-essigsaures Bleioxyd. Diese Versuche leiden an grosser Unklarheit, sind namentlich vom chemischen Standpunkt geradezu unverständlich, und lösen die gestellte Aufgabe eben so wenig wie die früheren.

Besseren Erfolg haben die Untersuchungen gehabt, welche man in den letzten Jahren über die Wirkung künstlicher Verdauungsflüssigkeiten auf verschiedene Nahrungstoffe, und über die Art der Veränderung, welche dabei letztere erleiden, angestellt hat. Eberle hat bekanntlich zuerst gezeigt, dass Auszüge der Labdrüsen des Magens oder die Schleimhaut des Magens selbst mit sehr geringen Mengen freier Salzsäure versetzt, das Vermögen besitzen, auch ausserhalb des Organismus bei der Temperatur des Körpers verdauende Wirkungen auf Albuminate, gekochtes und nicht gekochtes Eiweiss, Käsestoff, Fleisch u. dergl. auszuüben. Seither wurden derartige künstliche Verdauungsflüssigkeiten nach den verschiedensten Methoden dargestellt: durch Auflösen des Wasmann'schen, Frerichs'schen oder Schmidt'schen Pepsins in Wasser und Hinzufügen geringer Mengen Salzsäure oder Milchsäure; — Aufweichen des bei Luftwärme getrockneten Magens, nachdem er vorher in Stücke zerschnitten war, mit Wasser; — oder Extraction der frischen vorher gereinigten und in Stücke zerschnittenen labdrüsenhaltigen Magenschleimhaut; — Herausschneiden derjenigen Stellen der Magenschleimhaut, in welche die Labdrüsen eingebettet sind und Ausspülen mit Wasser, oder Extraction derselben mit Wasser; oder endlich, indem man dieselben unter Wasser zwischen Leinwand ausknetete (Schwann, Brücke). Die auf die eine oder die andere Weise erhaltenen Flüssigkeiten, welche das Verdauungsferment in Lösung enthalten, müssen vorher mit Salzsäure oder Milchsäure angesäuert werden, und stellen dann den künstlichen Labsaft dar. Nimmt man Salzsäure, so genügt davon 0,1 bis 0,2 Proc., wenn dagegen Milchsäure statt Salzsäure angewendet wird, müssen den Versuchen Meissner's zufolge bei gleichem Pepsingehalt bedeutend grössere Mengen von Säure zugesetzt werden, um ein wirksames Präparat zu erhalten 1 bis 2 Proc., und auch dann ist in diesem Falle die verdauende Kraft immer schwächer als bei der Anwendung von Salzsäure. Phosphorsäure, Oxalsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Essigsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sind ganz oder nahezu unwirksam, eben so saurer phosphorsaurer Kalk (Meissner), von dem Blondlot behauptete, dass von ihm die saure Reaction des

Magensaftes abhänge, und zwar auch dann wenn Chlorcalcium zugesetzt wird.

Die Wirkungen des künstlichen Labsaftes bei der Temperatur des Thierkörpers oder bei 40° C. stimmen nach zahlreichen Beobachtungen mit denen des natürlichen Magensaftes grösstentheils überein, und sind folgende: Keine Wirkung äussert die künstliche Verdauungsflüssigkeit auf Horngewebe, stärkere elastische Membranen, Wachs mit seinen verschiedenen Varietäten, Fett, Cellulose und die holzige Verdickungsschicht der Pflanzenzellen. Einfach lösend wirkt sie auf die in Wasser löslichen Kohlehydrate: Zuckerarten, Dextrin, Gummiarten, die Salze der Alkalien mit feuerbeständigen Säuren und auf die phosphorsauren alkalischen Erden. Unter Austreibung der Säuren zersetzt sie die Salze mit schwachen und flüchtigen Säuren. Chemisch umsetzend und zugleich lösend wirkt sie auf die in Wasser und verdünnten Säuren löslichen und auf die darin unlöslichen geronnenen Albuminate und die davon derivirenden Albuminoide Leim und leimgebende Stoffe. Coagulirtes Eiweiss wird nach Brücke und Meissner rascher verdaut als nicht coagulirtes; auch Caseïn wird ziemlich rasch gelöst, allmälig wird aber die Lösung gallertig, und es scheidet sich ein Spaltungsproduct des Caseïns ab, auf welches die Verdauungsflüssigkeit nicht weiter einzuwirken scheint. Aehnlich verhält sich Blutfaserstoff. Lehmann hat zuerst genauer nachgewiesen, dass in den durch künstlichen oder natürlichen Magensaft bewirkten Lösungen der Albuminate dieselben nicht mehr als solche enthalten sind, sondern Veränderungen erlitten haben, die sich hauptsächlich darauf beziehen, dass sie nun durch jene Agentien, welche Albuminate fällen, nicht mehr präcipitirt werden können.

Die Peptone Lehmann's, übrigens wahrscheinlich identisch mit der Albuminose Mialhe's, sind weisse amorphe geruchlose Körper, löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol; ihre wässerigen Lösungen röthen Lackmus und verhalten sich überhaupt wie schwache Säuren, indem sie sich leicht mit Salzbasen zu meist in Wasser löslichen Salzen vereinigen. Ihre Lösungen sind in der Hitze nicht coagulirbar und werden auch durch Säuren nicht gefällt, wohl aber durch Quecksilberchlorid, mit Ammoniak versetzten Bleizucker und durch Gerbsäure. Alle anderen Metalloxyde erzeugen keinen Niederschlag. Blutlaugensalz erzeugt in der mit Essigsäure angesäuerten Lösung nur eine Trübung. Das Millon'sche Reagens verhält sich negativ, auch Chromsäure bewirkt keine bemerkbare Veränderung. Mit den alkalischen Erden bilden die Peptone ebenso lösliche Verbindungen wie mit den Alkalien. Die Peptone sind schwefelhaltig und enthalten den Schwefel in derselben Menge wie ihre Muttersubstanzen.

Nachdem schon Lehmann darauf aufmerksam gemacht hatte, dass die Peptone der verschiedenen Albuminate einige Verschiedenheit zeigen, hat Meissner durch eine Reihe von Versuchen nachgewiesen, dass der Vorgang der Verdauung der Albuminate kein so einfacher ist, und dass dabei neben den eigentlichen Peptonen noch andere Spaltungsproducte der Albuminate gebildet werden, die er unter dem Namen Parapeptone, Metapeptone und Dyspeptone beschrieb.

Parapepton nennt Meissner den Niederschlag, der in der sauren opalisirenden Lösung der Albuminate (Albumin, Caseïn, Blutfibrin

Syntonin) durch künstlichen Labsaft bei 40° C. bewirkt, durch Neutralisation der freien Säure entsteht. Die Parapeptone sind unlöslich in Wasser, löslich aber in sehr verdünnten Säuren; aus diesen Lösungen werden sie durch Alkohol nicht gefällt, wohl aber durch concentrirte Lösungen neutraler Alkalisalze, so wie durch die Salze der Erden. Gegen das Millon'sche Reagens verhalten sich die Parapeptone wie die ursprünglichen Albuminate, ebenso werden sie aus essigsaurer Lösung durch Blutlaugensalz gefällt. Daraus so wie aus dem Verhalten gegen Metallsalze, durch welche sie meist gefällt werden, geht hervor, dass sie ihrem chemischen Charakter nach den Albuminaten näher stehen, als die Peptone. Meissner betrachtet aber die Parapeptone als Spaltungsproducte, welche durch fortgesetzte Einwirkung des Magensaftes nicht in Peptone verwandelt werden können, vielmehr mehr und mehr unlöslich werden, während nach Brücke und Mulder schliesslich alles in Pepton verwandelt wird.

Metapeptone nennt Meissner Niederschläge, welche aus den durch künstlichen Labsaft verdauten schwach sauer reagirenden Albuminatlösungen durch Zusatz von etwas mehr Säure gebildet werden. Die Metapeptone sind löslich in Wasser, unlöslich aber in sehr verdünnten Säuren von 0,1 Proc. der Säure, in einem Mehr der Säure lösen sie sich leicht auf, werden aber durch concentrirte Mineralsäuren bei vorsichtigem Zusatz gefällt, der Niederschlag löst sich aber in einem Ueberschuss der Säure auf. Auch die Metapeptone betrachtete Meissner früher als definitive durch die Verdauung gebildete Spaltungsproducte; er hat sich aber später überzeugt, dass das Metapepton des Blutfibrins, welches dem des Caseïns und Syntonins in allen übrigen Punkten ganz analog ist, durch weitere Einwirkung des künstlichen Magensaftes in Peptone verwandelt wird.

Mit dem Namen Dyspepton bezeichnete Meissner einen bei der künstlichen Verdauung des Caseïns in der Lösung allmälig entstehenden feinflockigen Niederschlag, der sich auf dem Filter zu einer weissen zusammenhängenden fast durchscheinenden Masse zusammenlegte. Dieser Körper war in Wasser und Alkohol unlöslich, löste sich schwer in mässig concentrirten Säuren und gab an Aether eine ansehnliche Menge Fett ab. Einen ähnlichen Körper erhielt Meissner bei der künstlichen Verdauung des Blutfibrins, und überzeugte sich bei späteren gemeinschaftlich mit de Bary angestellten Untersuchungen, dass das sogenannte Dyspepton nichts anderes ist als ein Theil des Parapeptons, welches letztere durch gesteigerte und länger fortgesetzte Einwirkung des künstlichen Labsaftes in Wasser und angesäuerten Flüssigkeiten immer schwerer löslich, und endlich bei 0,2 Proc. Salzsäuregehalt völlig unlöslich wird. Die Parapeptone der verschiedenen Albuminate verhalten sich in dieser Beziehung verschieden, Caseïnparapepton wird am leichtesten unlöslich, nächstdem Fibrinparapepton, bei diesen Albuminaten scheidet sich daher schon während eines gewöhnlichen nicht absichtlich weiter fortgesetzten Verdauungsversuchs ein sogenanntes Dyspepton aus. — Aus der sauren Lösung, wie sie vom Dyspepton des Blutfibrins abfiltrirt wird, scheidet sich bei der Neutralisation der noch nicht für verdünnte Säure unlöslich gewordene Rest des Parapeptons aus. Wird das neutrale Filtrat mit Essigsäure wiederum stark angesäuert, so scheidet sich das sogenannte Metapepton aus und beim Erwärmen des Filtrats scheidet sich ein zweiter

Körper aus, gleichgültig ob das Filtrat sauer oder neutral war: diese beiden Körper sind aber ebenfalls keine definitiven Spaltungsproducte, sondern nur Uebergangsstufen zu Peptonen. Die nach der Abscheidung dieser beiden Körper restirende Flüssigkeit enthält die Peptone: bei künstlich verdautem Blutfibrin nach Meissner drei verschiedene, als a- b- und c-Pepton bezeichnete. Alle drei sind leicht löslich in Wasser und verdünnten Säuren, das a-Pepton wird durch concentrirte Salpetersäure gefällt und durch Blutlaugensalz aus sehr schwach essigsaurer Lösung; das b-Pepton wird nicht gefällt durch concentrirte Salpetersäure, wohl aber durch Blutlaugensalz, jedoch erst nach bedeutend stärkerem Ansäuren mit Essigsäure; das c-Pepton endlich wird weder durch concentrirte Salpetersäure noch durch Blutlaugensalz gefällt. Metapepton wird bei fortgesetzter Einwirkung der Verdauungsflüssigkeit in b- und c-Pepton verwandelt. Jener zweite als nicht definitives Spaltungsproduct bezeichnete Körper, welcher aus der neutralen Lösung durch Erwärmen abgeschieden werden kann, wird bei fortgesetzter Digestion mit Verdauungsflüssigkeit gleichfalls in b- und c-Pepton verwandelt.

Wenn man Albuminate lange Zeit mit Wasser kocht oder sie mit Wasser in zugeschmolzenen Glasröhren einer höheren Temperatur aussetzt, so erleiden sie nach Meissner Veränderungen, welche denen bei ihrer künstlichen Verdauung bis zu einem gewissen Grade analog sind; jedoch fand Meissner, dass die Spaltung der Albuminate auf diese Weise in der Regel nicht so weit geht, wie bei der Einwirkung des künstlichen Magensaftes.

Neben den oben geschilderten Spaltungsproducten enthält die Verdauungslösung des Hühnereiweisses noch zwei extractive stickstoffhaltige Körper. Der eine derselben giebt mit alkalischer Kupferlösung eine sehr schön rothe wenig ins Violette ziehende Färbung (Reaction auf Albuminate nach Piotrowsky), der andere mit salpetersaurem Quecksilberoxyd dieselbe schön rothe Färbung wie Tyrosin.

C. Schmidt hat bekanntlich die Ansicht ausgesprochen (s. d. Art. Pepsin), das Pepsin sei im Magensaft mit Salzsäure chemisch verbunden als sogenannte Chlorpepsinwasserstoffsäure enthalten. Diese Ansicht hat im Allgemeinen wenig Beifall gefunden, Meissner betrachtet jedoch die folgenden Thatsachen zu ihren Gunsten sprechend: wenn flüssiges Eiereiweiss in Salzsäure von 0,2 Proc. Säuregehalt eingetragen wird, und man lässt die salzsaure Lösung stehen, so beobachtet man, dass bei der Neutralisation dieser Flüssigkeit ein grosser Theil des Albumins als in Wasser unlöslich herausfällt und zwar um so mehr, je länger die Salzsäure eingewirkt hatte; es verwandelt demnach die Salzsäure das lösliche Albumin in unlösliches. Diese Wirkung der verdünnten Säure wird aber auffallend herabgesetzt, beziehungsweise aufgehoben durch die Gegenwart von Pepsin in der Lösung. Es schien ein bestimmter Pepsingehalt nothwendig zu sein, um die oben erwähnte Wirkung der Salzsäure möglichst vollständig aufzuheben.

Die Geschwindigkeit, mit welcher die Lösung und Umwandlung der Albuminate durch künstlichen Labsaft erfolgt, ist abhängig 1) von der Art und dem Aggregatzustande derselben, 2) von dem Gehalte des Labsaftes an Pepsin und Säure, 3) von der Natur der Säure, 4) von der Menge der Albuminate, welche in einem bestimmten Volumen Ver-

dauungsflüssigkeit bereits aufgelöst wurden, 5) von der Temperatur. Coagulirte Albuminate werden rascher umgesetzt als nicht coagulirte, Caseïn rascher als die übrigen Albuminate, Salzsäure wirkt unter allen Säuren am kräftigsten; mit dem Anwachsen der Säure nimmt die umsetzende Kraft der Mischung erst zu, dann aber wieder ab. Frisches Blutfibrin verlangt 0,8 bis 1 Thl. Salzsäure auf 1000 Thle. Gemisch (Brücke), coagulirtes Albumin 1,2 bis 1,6 Thl. Säure (Brücke), Kleber und Caseïn scheinen ein ähnliches Verhältniss zu bedürfen. Auch von dem Pepsingehalte des Verdauungsgemisches ist die Geschwindigkeit der Auflösung bis zu einem gewissen Grade abhängig. Im Allgemeinen genügen zur Auflösung minimale Quantitäten Pepsins. Weniger wie 1 Thl. Pepsin auf 60000 Thle. angesäuerter Verdauungsflüssigkeit genügt, um Stücke geronnenen Albumins bei Blutwärme in wenig Stunden vollständig zu lösen. Eine Vermehrung des Pepsins wirkt keineswegs in geradem Verhältniss beschleunigend, auch scheint es, als ob ein Pepsingehalt, der im Verhältniss zum Säuregrad zu hoch ist, die Verdauungskraft des Gemisches beeinträchtige (Meissner). Brücke fand, dass von zwei Proben flüssigen Albumins, die mit gleich viel Säure aber ungleich viel Pepsin versetzt waren, diejenige, welche weniger Pepsin enthielt, sich rascher umwandelte. Mit der fortschreitenden Verdauung nimmt die Geschwindigkeit der Umwandlung ab, indem einerseits die Säure wegen der in Lösung gegangenen Albuminate mehr und mehr unwirksam wird, und andererseits auch das Pepsin allmälig seine Wirksamkeit einbüsst. Innerhalb gewisser Grenzen nimmt die Schnelligkeit der Auflösung mit der Temperatur zu. Die günstigste Temperatur ist eine zwischen 35° bis 45° C. liegende.

Die Versuche, welche man über die Wirkungen speichelfreien sauren Magensaftes von Menschen und Thieren auf Nahrungsstoffe angestellt hat, haben im Allgemeinen Resultate gegeben, welche den bei künstlichen Verdauungsflüssigkeiten erhaltenen entsprechen. Erwähnenswerth sind folgende Thatsachen: vollkommen speichelfreier Magensaft, der freie Säure enthält, äussert weder auf Amylum noch auf Zucker eine umsetzende Wirkung; stumpft man aber die freie Säure ab, so verwandelt er bei Körperwärme den Zucker in Milchsäure. Nach F. Hoppe's Erfahrungen verhindern nicht zu geringe Mengen Magensafts die Milchsäuregährung des Milchzuckers. Versuche an Thieren und Menschen ergaben ferner das übereinstimmende Resultat, dass ein saurer Magensaft um so reichlicher Albuminate bei Körperwärme löst, je saurer (bis zu einer gewissen Grenze) er ist. Wird die Säure abgestumpft, so büsst der Magensaft des Hundes und wie es scheint, auch der des Menschen sein Vermögen ein, lösend auf Albuminate zu wirken. Das Verdauungsvermögen des Magensaftes wird aufgehoben durch Kochen, durch Sättigen der freien Säure mit Alkalien, oder mit phosphorsaurem Kalk, durch schweflige und arsenige Säure, Gerbsäure, Alaun, die meisten Metallsalze, endlich durch Galle (Hübbenet); gehemmt durch Alkalisalze, Sättigung des Magensaftes mit Peptonen oder anderen organischen Substanzen, Gegenwart von zu viel freier Säure und reichliche Beimengung von Speichel.

Fassen wir schliesslich den Verdauungsprocess im Ganzen in seiner Beziehung zu den einzelnen Nahrungsstoffen auf, so können wir Nachstehendes als mehr oder weniger festgestellt betrachten:

Cellulose wird durch die Verdauung nicht verändert; doch wäre

es möglich, dass sehr junge Holzfaser, wie sie in den grünen Gemüsen vorkommt, wenigstens zum Theil aufgeschlossen werden könnte; für eine Auflösung derselben bei Pflanzenfressern sprechen mehrere Beobachtungen (Frerichs. Mulder. Donders). Gummi wird in den Verdauungssäften aufgelöst, aber nicht chemisch verändert; nach den Versuchen von Busch übrigens auch nur sehr unbedeutend resorbirt; ähnlich wie Gummi verhalten sich Pectin und Pflanzenschleim. Stärke wird, wenn sie gekocht oder sonstwie wie beim Backen des Brotes aufgeschlossen ist, durch den Speichel in der Mundhöhle und im Magen, durch den pankreatischen und Darmsaft mehr oder weniger rasch in Traubenzucker verwandelt. Dextrin findet sich im Darme nur in geringen Mengen und wird jedenfalls sehr rasch in Traubenzucker verwandelt. Traubenzucker erleidet weder durch den Speichel noch durch den Magensaft eine Veränderung und findet sich daher bis in den Dünndarm hinein noch als solcher; ein Theil desselben erleidet aber im Darme eine Umwandlung in Milch- und wahrscheinlich auch in Buttersäure; das unter den Darmgasen auftretende Wasserstoffgas stammt zum Theil wohl daher. Milchzucker erleidet ausser seiner Lösung bis in den Leer- und Grimmdarm keine Veränderung, geht aber hier jedenfalls zum Theil und insofern er bis dahin noch nicht resorbirt ist in Milchsäure über. Rohrzucker wird in Traubenzucker verwandelt, diese Umwandlung geschieht im Darm durch ein bisher noch nicht ermitteltes Agens. Die Fette erleiden weder im Magen noch im Darme eine chemische Veränderung, wohl aber werden sie in letzterem unter Mitwirkung des Bauchspeichels, der Galle und des alkalischen Darmsaftes sehr fein emulsionirt, in ausserordentlich feine Tröpfchen vertheilt. Albuminate werden durch die Wirkung des Magensaftes und subsidiär auch durch jene des Bauchspeichels und Darmsaftes allmälig, auch dann wenn sie ursprünglich durch die freie Säure des Magensaftes coagulirt wurden, gelöst und von dem phosphorsauren Kalk, mit dem sie verbunden waren, getrennt; von letzterem wird wenigstens ein Theil durch die freie Säure des Magensaftes ebenfalls gelöst; dass sie dabei in die verschiedenen Peptone verwandelt werden, kann nach den Versuchen mit künstlicher Verdauungsflüssigkeit wohl kaum bezweifelt werden, obgleich man darauf hingewiesen hat, wie es sich mit der Einfachheit der Mittel, deren sich in der Regel die Natur bedient, nicht wohl reime, dass im Nahrungsschlauch die Albuminate in Peptone verwandelt werden sollten, nur um sich jenseits des Darmrohrs in den Chylusgefässen wieder in Albuminate zurück zu verwandeln. Abgesehen davon, dass teleologische Anschauungen hier unmöglich den Ausschlag geben können, würde die Annahme, dass der Magensaft ausserhalb des Organismus aber unter sonst möglichst analogen Bedingungen die Albuminate in einer anderen Weise lösen sollte wie innerhalb des Magens, voraussetzen, dass dafür ganz bestimmte Gründe sprechen; solche Gründe fehlen aber durchaus. Es kann übrigens als ein teleologischer Grund für den Uebergang der Albuminate in Peptone auch im Organismus die Thatsache gelten, dass die Albuminate als solche nur sehr wenig der Osmose fähig sind, wohl aber die Peptone. Leimgebende Gewebe werden durch den Magensaft und subsidiär wahrscheinlich auch noch im Darme in lösliche nicht gelatinirende Substanzen verwandelt. Knochen werden in der Verdauung fleischfressender Thiere durch den Magensaft in der Weise ver-

ändert, dass ihre leimgebende Grundlage aufgelöst wird, während von ihren Erdsalzen nur so viel aufgelöst werden kann, als die disponible freie Säure des Magensaftes beträgt. Elastische und Horngewebe werden von den Verdauungsflüssigkeiten nicht angegriffen und sind als vollkommen unverdaulich anzusehen. *G.-B.*

Verdauungsgase [1]. Die im Verdauungscanal vor sich gehenden chemischen Processe sind mehr oder weniger mit Gasentwickelung verbunden. Dieselbe findet vorzugsweise im Dünn- und Dickdarm statt, zeigt sich aber zuweilen auch schon im Magen (Aufstossen). Bedeutendere Gasansammlungen im Magen sind übrigens immer schon pathologischer Natur. Auch verdanken die im Magen auftretenden Gase zum Theil ihren Ursprung der mit dem Speichel und der Nahrung herabgeschluckten atmosphärischen Luft.

Von der richtigen Ansicht ausgehend, dass eine genaue Kenntniss der bei der Verdauung in den verschiedenen Abtheilungen des Darmcanals auftretenden Gase für die Lösung der vielfach erörterten Frage, welcher Natur die im Verdauungsschlauche vor sich gehenden chemischen Processe seien, wichtige Aufschlüsse verspreche, hat man wiederholt diese Gase einer mehr oder weniger genauen Untersuchung unterworfen. So untersuchten Magendie und Chevreul die Magen- und Darmgase von hingerichteten gesunden Verbrechern, Chevillot jene von an Typhus Verstorbenen, Marchand die Flatus von Menschen, Valentin endlich die Magen- und Darmgase durch Verblutung getödteter Pferde.

Diese Untersuchungen ergaben als Hauptbestandtheile der Magengase Stickstoff, Sauerstoff und Kohlensäure, und als jene der Darmgase Kohlensäure, Stickstoff, Wasserstoff, Sumpfgas und Schwefelwasserstoff. Ausserdem wollte man auch Ammoniak im Darme aufgefunden haben. Abgesehen aber davon, dass die betreffenden Gase oft älteren Leichen entlehnt waren und von an Krankheiten Gestorbenen herrührten, sind die Untersuchungen zu einer Zeit angestellt, wo die Methoden der Gasanalyse noch wenig ausgebildet waren, ihre quantitativen Ergebnisse haben daher gegenwärtig einen so zweifelhaften Werth, dass wir sie hier mitzutheilen unterlassen. Neuerlichst aber sind von Planer und von E. Ruge Analysen der im Magen und Darmcanal sich entwickelnden Gase angestellt, die einerseits in der exacteren Methode und andererseits in günstigeren und rationelleren Versuchsbedingungen eine grössere Garantie dafür darbieten, dass sie annähernde Ausdrücke der thatsächlichen normalen Vorgänge seien. Diese Versuche stehen mit den älteren mehrfach in Widerspruch.

Planer experimentirte mit Hunden, welche einige Tage hintereinander eine bestimmte Nahrung erhalten hatten. Einige Stunden nach der Mahlzeit wurden die Thiere getödtet, die Wände des Darmcanals sogleich nach Eröffnung der Bauchhöhle mit Fett bestrichen, die einzelnen Abschnitte des Darms abgebunden und dann die in den

[1]) Literatur: Chevreul et Magendie, Annal. de chim. et de phys. Vol. II, p. 292. — Chevillot, Journ. de chim. méd. Vol. V, p. 596. — Valentin, Arch. f. physiol. Heilkunde Bd. XIII, S. 356. — Marchand bei Lehmann, Lehrb. der phys. Chem. 2. Aufl. Bd. II, S. 107. — Planer, Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissenschaft. zu Wien; Math. naturw. Classe Bd. XLII. — E. Ruge, ebendas. Bd. XLIV, S. 739 u. Chem. Centralbl. 1862, S. 347.

Schlingen enthaltenen Gase über Quecksilber aufgefangen; oder er brachte den Magen- und Darminhalt unmittelbar über Quecksilber, setzte ihn dann einer Temperatur von 25° bis 30° C. aus und analysirte dann die durch Gährung entstandenen Gase. Nach den Untersuchungen von Planer findet bei normaler Verdauung Gasentwickelung im Magen nur ausnahmsweise statt; Wasserstoff wurde von ihm in den Magengasen niemals aufgefunden. Da er beobachtet hatte, dass sich bei der Gährung des Dünn- und Dickdarminhalts eine freie Säure entwickelt hatte, auf deren Zunahme die Gährung schwächer wurde, während sie nach der Neutralisation der Säure wieder lebhafter wurde, so stellte er Versuche an um zu ermitteln, ob die freie Säure des Magensaftes Grund der im Magen so seltenen Gasentwickelung sei. Aus diesen Versuchen ergab sich die Richtigkeit dieser Voraussetzung und zugleich, dass Zusatz von Magnesia zur Nahrung die Bildung der Gase im Darmcanal namentlich auch des Wasserstoffs befördert, Zusatz von Säuren sie dagegen hemmt. Diese Thatsachen könnte die praktische Medicin verwerthen. In den weiteren Stadien der Verdauung im Darmcanal findet nach Planer bei Fleisch- und Pflanzenkost anfänglich Bildung von Kohlensäure und Wasserstoff, später nur Bildung von Kohlensäure statt. Nach Fleischkost findet sich im Dickdarm Schwefelwasserstoff, nicht aber bei Pflanzenkost; bei letzterer Art der Nahrung ist die Gasentwickelung übrigens ungleich bedeutender. Sumpfgas konnte Planer niemals in den Verdauungsgasen der Hunde nachweisen.

Nachfolgende Tabellen geben die quantitativen Resultate der Planer'schen Versuche:

Versuchsbedingungen.	Magengase.			Dünndarmgase.				Dickdarmgase.			
	Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlensäure	Wasserstoff	Schwefelwasserstoff	Stickstoff
I. Fleischkost, 3 St. nach der Mahlzeit	25,2	6,1	68,7	40,1	13,9	0,5	45,5	74,2	1,4	0,8	23,6
II. Fleischkost, 5 St. nach der Mahlzeit	—	—	—	—	—	—	—	98,7	—	1,3	—
III. Brotfütterung	—	—	—	38,8	6,3	0,7	54,2	—	—	—	—
IV. Hülsenfrüchte	32,9	0,8	66,3	47,3	48,7	—	4,0	65,1	2,9	—	5,9

Die Gährungsgase des Dickdarminhalts nach achttägiger Gährung bestanden bei Fleischkost aus 98,7 Proc. Kohlensäure und 1,3 Proc. Schwefelwasserstoff; nach 24stündiger Gährung bestanden die Gährungsgase des Dünndarms aus 80,7 Proc. Kohlensäure und 19,3 Proc. Wasserstoff, jene des Dickdarms aus 99 Proc. Kohlensäure und 1 Proc. Schwefelwasserstoff (bei Fleischkost). Bei Fütterung mit Hülsenfrüchten enthielten die Gährungsgase der Dünndarme nach 24stündiger Gährung 66,2 Proc. Kohlensäure, und 33,8 Proc. Wasserstoff, jene des Dickdarms 98,1 Proc. Kohlensäure und 1,9 Proc. Wasserstoff; nach dreimonatlicher Gährung bestand das Dünndarmgas aus 73 Proc. Kohlensäure und 27 Proc. Wasserstoff, jenes des Dickdarms nur aus Kohlensäure.

Planer ermittelte ausserdem die wichtige Thatsache, dass zwischen Blut- und Darmgasen eine sehr rasche Diffusion stattfindet, so tritt namentlich Schwefelwasserstoff ausserordentlich rasch ins Blut über. Schon 1 bis 2 Minuten nach Injection von mit dem 10fachen Volumen Wasserstoffgas verdünnten Schwefelwasserstoffgas in den Dickdarm von Hunden traten Vergiftungserscheinungen auf. Planer wies im Blute den diffundirten Schwefelwasserstoff nach, konnte aber selben in der exspirirten Luft nicht constatiren.

Bei der Untersuchung der Gase aus dem Verdauungscanal menschlicher Leichen, deren Fäulniss durch Kälte gehemmt war, erhielt Planer nachstehende Resultate:

In 100 Vol. Gas	Magengase.		Dünndarmgase.		Dickdarmgase.		
	I.	II.	I.	II.	I.	II.	III.
Kohlensäure	20,79	33,83	16,23	32,27	30,64	34,80	34,19
Wasserstoff	6,71	27,58	4,04	35,55	—	—	—
Sumpfgas	—	—	—	—	—	—	12,88
Schwefelwasserstoff . . .	—	—	—	Spur	—	—	Spur
Stickstoff	72,50	38,22	79,73	31,63	69,36	65,20	50,20
Sauerstoff	—	0,37	—	0,55?	—	—	2,73*

* Von hinzugetretener atmosphärischer Luft stammend.

E. Ruge hat vor Kurzem zahlreiche Analysen der dem lebenden Menschen entnommenen Darmgase ausgeführt, und dabei besonders auch den Einfluss berücksichtigt, den auf ihre Zusammensetzung die Natur der genossenen Nahrungsmittel ausübt. Der Natur der Sache nach konnte sich übrigens die Untersuchung nur auf die Dickdarmgase (Flatus) beziehen, welche direct aus dem Anus durch ein Röhrensystem in die Recipienten geleitet wurden.

Als Bestandtheile der Dickdarmgase wies Ruge Kohlensäure, Stickstoff, Grubengas und Wasserstoff nach; Schwefelwasserstoffgas findet sich selten und selbst in sehr stark riechenden Flatus in kaum quantitativ bestimmbarer Menge, auf Sauerstoff, ölbildendes und Ammoniakgas wurde mit stets negativem Erfolge geprüft. Die von E. Ruge erhaltenen Resultate weichen von den Planer'schen vorzugsweise darin ab, dass Letzterer in den Darmgasen des Menschen nur einmal Grubengas nachweisen konnte, bei Hunden aber niemals, während nach E. Ruge Grubengas zu den normalen Bestandtheilen der Darmgase des Menschen gehört; auch Ruge vermochte übrigens in den Darmgasen des Hundes kein Grubengas nachzuweisen. E. Ruge bestätigt ausserdem die Angabe Planer's, dass Kohlensäure und Schwefelwasserstoff die Gährungsgase der Fäcalstoffe seien.

Aus den zahlreichen quantitativen Analysen der Darmgase verschiedener Versuchspersonen ergab sich als nächstes Resultat, dass ihre Zusammensetzung selbst bei einem und demselben Individuum grossen Schwankungen unterworfen sei, und zwar gab sich bald als Hauptquelle der Verschiedenheit die Art der Nahrung zu erkennen. Nachstehende Zusammenstellung der von E. Ruge ausgeführten Analysen giebt darüber Aufschluss:

	Milchnahrung.		Hülsenfrüchte.					Fleischnahrung.		
	I.	II.	I.	II.	III.	I a.	I b.	I.	II.	III.
Kohlensäure	16,8	9,9	34,0	38,4	21,0	35,4	17,6	13,6	12,4	8,4
Stickstoff .	38,3	36,7	19,1	10,6	18,9	21,8	32,2	45,9	57,8	64,4
Grubengas .	0,9	—	44,5	49,3	55,9	42,8	50,2	37,4	27,5	26,4
Wasserstoff	43,3	54,2	2,3	1,5	4,0	—	—	3,0	2,1	0,7

I a und I b beziehen sich auf ein und dieselbe Versuchsperson. I a 48 Stunden nach dem Beginne der Leguminosendiät aufgesammelt, I b 24 Stunden nach der ersten Aufsammlung.

Aus diesen Analysen ergiebt sich als unzweifelhaftes Resultat, dass bei Fleischnahrung das Stickgas der bei Weitem überwiegende Bestandtheil der Darmgase ist, bei Milchnahrung Wasserstoffgas, und bei Nahrung mit Leguminosen Grubengas. Ferner ergiebt sich, dass beim Genusse von Fleisch und Leguminosen die Darmgase äusserst wenig oder gar keinen Wasserstoff enthalten, und dass Grubengas bei Milchnahrung ganz fehlt. Die Ergebnisse der beiden an einer und derselben Versuchsperson angestellten Versuche, I a und I b, lehren endlich, dass mit der Dauer der Kost von Leguminosen der Gehalt an Grubengas wächst, jener an Kohlensäure dagegen abnimmt. *G.-B.*

Verdauungsstoff, syn. **Pepsin** (s. Bd. VI, S. 137 und unter Verdauung dies. Bd. S. 175).

Verdet, s. **Grünspan** (s. Bd. III, S. 710).

Verdichten, syn. **Condensiren**, **Condensation** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 173.

Verdichtungsapparat, syn. **Condensatoren** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 173 und S. 401 u. folgd.).

Verdigris, syn. **Grünspan** (s. Bd. III, S. 710).

Verdrängung, Deplacirung, *Deplacement*. Man hat so die Art der Extraction genannt, bei welcher analog wie beim „Decken" des Zuckers die oben eindringende Flüssigkeit nach unten allmälig abfliesst, die vorhandene Flüssigkeit vor sich herdrängend ohne sich damit genauer zu vermischen. Diese Art der Extraction kommt ganz mit dem Auswaschen von Zucker (Decken) von Salzen wie Salpeter u. dergl. überein. Man hat solches Verdrängen namentlich zum Ausziehen von löslichen Theilen z. B. aus Pflanzenstoffen benutzt; jeder Trichter jedes Glasrohr kann hier als Verdrängungsapparat oder Deplacirungsapparat dienen; die Real'sche Presse ist ein solcher Apparat, bei welchem aber ein starker Druck zum Durchpressen der Flüssigkeit dient; statt dessen hat man später Cylinder von Glas Thon u. s. w. verwendet, wo die Extraction ohne einen stärkeren Druck stattfindet; man benutzt solche Deplacirungsapparate oft zweckmässig besonders zum Ausziehen mit flüchtigen Substanzen wie Aether, Alkohol u. dergl., aber auch mit Wasser. Beim Deplaciren ist der Hauptzweck gewöhnlich das möglichst vollständige Ausziehen mit möglichst wenig Flüssigkeiten. (Ueber Verdrängungsapparate s. Art. Presse Bd. VI, S. 651 und Art. Extract Bd. II, 3, S. 986.)

Verdünnen heisst bei tropfbar-flüssigen Auflösungen das weitere Zusetzen von Lösungsmitteln sei nun der gelöste Körper starr (z. B. Zucker u. s. w.) oder selbst tropfbarflüssig z. B. Weingeist. Bei gasförmigen Körpern kann eine Verdünnung stattfinden durch Zufügen eines anderen Gases oder durch Verminderung des Luftdrucks. Auch bei starren Körpern kann man von Verdünnen sprechen, wenn sie mit anderen indifferenten Körpern vermengt werden, so kann man feste Arzneistoffe durch Zufügung von Zucker u. dergl. verdünnen.

Verdunsten, s. **Abdampfen** (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 2). Man bezeichnet häufig das Verdampfen bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft als „Verdunsten", während man dann das Abdampfen bei Anwendung von Wärme im Gegensatz als „Verdampfen" bezeichnet.

Verfaulen s. unter **Fäulniss** und **Gährung** Bd. III, S. 18 und S. 217. Neuerdings hat Pasteur weitere Untersuchungen über die Erscheinungen der Gährung und Fäulniss angestellt[1]).

Verflüchtigen, Vergasen, nennt man das Ueberführen eines Körpers in den Gaszustand, sei es durch Zuführen von Luft oder von anderen Gasen, oder durch schwächeres oder stärkeres Erhitzen. Dient das Verflüchtigen um z. B. aus Lösungen durch Vergasen des Lösungsmittels den weniger flüchtigen Rückstand zu erhalten, so heisst es auch Verdampfen oder Verdunsten. Bei der Destillation wird der verflüchtigte Körper durch Abkühlung flüssig, bei der Sublimation als fest aufgesammelt. Der verflüchtigte Körper bindet natürlich immer Wärme, indem hier ein flüssiger oder starrer Körper sich in Gas verwandelt.

Vergiftung. Bei Vergiftungen tritt zuweilen die Chemie zur Criminalrechtspflege insofern in nahe Beziehung, als sie in geeigneten Fällen den Nachweis des Giftes liefert, und dadurch zu einem sehr wichtigen Factor für die Erhebung oder Vervollständigung des Thatbestandes wird. Es kann gegenwärtig als ausgemacht gelten, dass eine stattgefundene Vergiftung sich mit voller Sicherheit weder aus den Krankheitserscheinungen (pathologischer Nachweis) noch aus den Gewebsveränderungen an der Leiche (pathologisch-anatomischer Nachweis) diagnosticiren lasse, denn die Krankheitssymptome die sich bei Vergiftungen zeigen, sind dazu keineswegs charakteristisch genug, ja sie sind zuweilen in ihrer Gesammtheit und im Einzelnen denen anderer Krankheiten zum Verwechseln gleich, und was die pathologisch-anatomischen Veränderungen anbetrifft, so fehlen sie oft gänzlich, sind unbedeutender und wenig eigenthümlicher Natur, oder es sind solche, welche auch durch andere Krankheitsursachen gesetzt werden. Volle Sicherheit über eine stattgefundene Vergiftung und über die Natur des zur Anwendung gekommenen Giftes erhält man immer erst durch den chemisch-physikalischen Nachweis d. h. durch die Ermittelung und Darstellung des Giftes auf dem Wege der chemischen oder naturwissenschaftlichen Prüfung, namentlich dann wenn gleichzeitig der Beweis geliefert werden kann, dass das nachgewiesene Gift bereits während des Lebens in den Organismus gelangte, und in solcher Menge zwar, dass dadurch der Tod eines Menschen erfahrungsgemäss bewirkt werden konnte. Es soll damit keineswegs

[1]) Compt. rend. T. LVI, p. 1189.

gesagt werden, dass die Symptome während des Lebens und die Veränderungen in den Geweben für die Erhebung des Thatbestandes ohne allen Werth seien, sie vervollständigen denselben meistentheils sehr wesentlich, und ohne sie ist zuweilen selbst der chemische oder naturwissenschaftliche Nachweis des Giftes ohne Beweiskraft, nämlich dann wenn das gefundene Gift erfahrungsgemäss gewisse Gewebsveränderungen bewirkt, und gewisse Krankheitssymptome erzeugt, aber ebensowohl die Gewebsveränderungen als auch die Krankheitssymptome fehlten. In einem solchen Falle hätte man an das sogenannte *Veneficium post mortem* d. h. daran zu denken, dass das Gift erst nach dem Tode in die Leiche gebracht wurde, um Verdacht auf einen Unschuldigen zu lenken. Der chemische Nachweis des Giftes hat endlich nur dann volle Beweiskraft, wenn er unter Bedingungen geschieht, welche die Richtigkeit der erlangten Resultate gewährleisten. Der Nachweis eines im Organismus vorhandenen Giftes insofern er überhaupt ein naturwissenschaftlicher geschieht jedoch keineswegs immer auf chemischem Wege, denn wenn es sich um die Erkennung von giftigen in den Organismus gelangten Pflanzentheilen: Blättern, Samen u. dergl. handelt, wird die Botanik zur Schiedsrichterin, aber allerdings ist es der häufigere Fall, dass die Ermittelung auf chemischem Wege geschieht, und mit diesem haben wir es hier nur zu thun.

Hier entsteht nun zunächst die Frage: was kann die Chemie in dieser Beziehung bieten? Die Antwort hierauf lautet: sehr viel und sehr wenig. Die „gerichtliche Chemie" d. h. die Chemie in ihrer Anwendung auf die Rechtspflege hat namentlich in den letzten Decennien grosse Fortschritte gemacht, und wir befinden uns gegenwärtig im Besitze trefflicher Methoden zur Ermittelung sehr vieler Gifte, Methoden von ebenso grosser Empfindlichkeit als Zuverlässigkeit; andererseits aber giebt es auch viele Fälle, wo uns die Chemie im Stiche lässt, und wir uns ausser Stande sehen, den Anforderungen der Rechtspflege zu entsprechen. So sind wir gänzlich ausser Stande animalische Gifte auf chemischem Wege nachzuweisen, denn diese sind im isolirten Zustande noch gar nicht gekannt; auch für zahlreiche Pflanzengifte, welche rein dargestellt und vom chemischen Standpunkte genau studirt sind, besitzen wir keine so charakteristischen Reactionen, dass es möglich wäre, sie auf anderem Wege nachzuweisen, als auf dem ihrer Reindarstellung und Elementaranalyse, und dass daran in den meisten Fällen wegen der verschiedensten Umstände im Ernste nicht gedacht werden kann, bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung. Wenn es auch richtig ist, dass wir bei anderen Pflanzengiften im Besitze sehr empfindlicher Erkennungsmittel sind, so bilden doch diese eine Minderzahl, und man darf es als Regel gelten lassen, dass mit Ausnahme verhältnissmässig weniger Pflanzengifte im Allgemeinen nur die Nachweisung mineralischer Gifte mit Sicherheit gelingt, wenn alle Andeutungen über die Natur des Giftes fehlen. Ein anderer Umstand tritt der gerichtlichen Chemie ebenfalls zuweilen hindernd in den Weg der, dass gewisse an und für sich leicht nachweisbare Gifte wie z. B. die Blausäure sehr rasch im Organismus zersetzt werden, so wie dass andere nur in ganz bestimmten Zuständen und Verbindungen Gifte sind, in anderen Zuständen aber häufig sogar Normalbestandtheile des Organismus. Wir erinnern hier daran, dass der gewöhnliche Phosphor giftig, der amorphe dagegen es nicht ist, dass die durch Oxydation des Phosphors sich bil-

dende Phosphorsäure nur in starken Dosen als Gift wirkt, in der Form phosphorsaurer Salze dagegen vollkommen unschädlich ist; der blosse Nachweis gebundener Phosphorsäure kann schon deshalb nichts beweisen, weil phosphorsaure Salze normal im Organismus überall vorkommen. Dasselbe gilt vom Schwefel, Chlor, Brom, Jod und vielen anderen Elementen und ihren Verbindungen. Die Chemie kann ferner da nichts leisten, wo das Gift bereits vollständig aus dem Körper entfernt, oder die noch vorhandene Menge so gering ist, dass sie ausserhalb des Bereiches der empfindlichsten Reagentien fällt. Doch ist zu bemerken, dass dieser Fall nur selten praktisch wird, denn wenn auch das Gift längst aus den ersten Wegen verschwunden ist, lässt es sich noch oft mit der grössten Bestimmtheit in den Drüsen namentlich der Leber nachweisen (Localisation der Gifte).

Giebt es demnach Fälle, wo bei wirklich stattgefundener Vergiftung und zwar durch chemisch nachweisbare Gifte die Auffindung des Giftes schwierig oder gar unmöglich wird, so können andererseits Verhältnisse gegeben sein, die es bedingen, dass die chemische Untersuchung die Gegenwart von Spuren gewisser Gifte im Körper nachweist, ohne dass Vergiftung stattgefunden hat. So finden sich nicht selten Spuren von Kupfer und Blei im Blute und der Leber, so können gewisse Gifte durch Arzneimittel in den Körper gelangt sein, wie Antimon, Quecksilber, durch arsenhaltige Antimonpräparate kann auch Arsen in den Körper gelangen, ja es ist sogar der Fall denkbar, dass durch Eisenpräparate z. B. durch arsenikhaltiges Eisenoxydhydrat, welches man als Gegengift bei einer vermeintlichen Arsenikvergiftung anwandte, Arsenik erst in den Organismus gelangte. Die von Devergie und Orfila aufgestellte Behauptung, dass Arsen ein normaler Bestandtheil des Organismus sei, und namentlich in den Knochen vorkomme, ist durch neuere Untersuchungen als falsch erwiesen, dagegen ist es von toxikologischer Bedeutung, dass Arsenik in zwar geringer immerhin aber wägbarer Menge in zahlreichen Mineralwässern vorkommt, so dass, wenn erweislichermaassen von dem vermeintlich vergifteten Individuum eine Brunnencur durchgemacht wurde, und zwar kurze Zeit vor dem erfolgten Tode, bei der Expertise aufgefundene Spuren Arsenik in keiner Weise beweisend erachtet werden können. Dies führt zur Erörterung der Frage: welche Bedeutung für chemisch-forensische Zwecke die Ermittelung der Quantität des gefundenen Giftes habe.

In zahlreichen Fällen ist für die Criminalrechtspflege die Ermittelung der Quantität des noch im Körper vorhandenen Giftes von grösster Wichtigkeit, denn dieselbe ermöglicht oft zu entscheiden, ob das Gift in einer Dosis gereicht wurde, welche an und für sich hinreichte, den Tod eines Menschen zu bewirken; doch darf nicht verschwiegen werden, dass man den Werth der Gewichtsbestimmungen nicht zu hoch anschlagen darf, denn nur in den seltensten Fällen dürfte der Chemiker in der Lage sein, die ganze Masse der verdächtigen Objecte seiner Untersuchung unterwerfen zu können. Nimmt man aber davon nur einen Theil in Arbeit, so kann natürlich die hier gefundene Menge sehr gering sein, während das im ganzen Organismus verbreitete Gift eine lethale Dosis repräsentiren würde. Aus dem Giftgehalte aber des untersuchten Theils einen Schluss zu ziehen auf den Gehalt des ganzen Organismus, wäre nur dann nicht gewagt, wenn man berechtigt wäre anzunehmen, dass das Gift im ganzen Organismus gleichmässig ver-

theilt sei. Die grösste Bedeutung haben derartige Gewichtsbestimmungen entschieden bei der Untersuchung auf Gifte, welche in gewissen Verbindungen normal im Organismus vorkommen (Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure etc.), oder auf diejenigen, welche in geringer Menge als Bestandtheile von Speisen, Getränken und Arzneien eingeführt sein können.

Was die Frage anbelangt, wer mit der Ausführung der gerichtlich-chemischen Expertisen zu betrauen sei, so kann sie kurz dahin beantwortet werden: derjenige, der in seinem Wissen und Können die erforderliche Garantie für die richtige Ausführung derselben darbietet; damit ist natürlich zugleich ausgesprochen, dass das in vielen Staaten lange befolgte Princip: jeden Gerichtsarzt und jeden Apotheker zu derartigen Untersuchungen heranzuziehen, ein sehr unglückliches war. Chemische Expertisen verlangen eine vollkommene Vertrautheit mit den analytisch-chemischen Operationen, sie setzen einen theoretisch wie praktisch gleich tüchtig ausgebildeten Chemiker voraus, und zwar einen solchen, der mit der Entwickelung der Wissenschaft Schritt zu halten in der Lage ist. Dass es Apotheker gebe, die diesen Postulaten entsprechen, wer wollte dies leugnen, aber wer wollte behaupten, dass sie in ihrer Mehrzahl in der Lage seien, den Anforderungen der Rechtspflege zu entsprechen? Das richtige Princip wird daher immer das sein, die Gutachten von wirklich Sachverständigen zu erholen, und befolgt man dasselbe, so wird man gerichtlich-chemische Untersuchungen nie Gerichtsärzten und nur in Ausnahmefallen Apothekern übertragen. In einigen Staaten ist man mit der Anstellung besonderer Gerichtschemiker vorgegangen, während in Bayern die unserer Ansicht nach sehr zweckmässige Einrichtung besteht, dass sämmtliche gerichtlich-chemische Expertisen von Professoren der Chemie der drei Landesuniversitäten ausgeführt werden. Früher bestand vielfach die Einrichtung, dass gerichtlich-chemische Untersuchungen im Beisein einer Gerichtsperson oder Commission vorgenommen werden mussten; dies war aber gänzlich zwecklos und nur störend für den Chemiker. Wie sollte ein Jurist eine wirksame Controle über die Operationen des Chemikers ausüben, und welches Vertrauen würde ein vereidigter Chemiker verdienen, bei dem man eine solche für nöthig hielte! Der Werth einer gerichtlich-chemischen Untersuchung hängt ab von der stricten Einhaltung aller in solchen Fällen dringend gebotenen Vorsichtsmaassregeln und von der Vollständigkeit derselben. Der Chemiker hat dafür zu sorgen, dass beiden Anforderungen möglichst entsprochen werde und dabei, so fern dies nicht schon gerichtsseits geschehen wäre, auf folgende Momente sein besonderes Augenmerk zu richten: Alles was zur Aufklärung des Thatbestandes vom chemischen Gesichtspunkte aus dienen kann, ist wo möglich in Untersuchung zu nehmen; so: etwaige Reste noch vorhandenen Giftes, Erbrochenes, Stühle, Harn, Stellen des Fussbodens wohin Erbrechen stattfand, durch Excremente oder Erbrochenes befleckte Stellen der Bett- oder Leibwäsche, vorher genossene Speisen oder Arzneimittel u. s. w. Otto fand in einem Falle das Arsenik in einer höchst geringfügigen befleckten und gerosteten Stelle eines eisernen Stubenofens, auf dem das giftige Getränk, von welchem ein Tropfen auf den Ofen gelangte, gestanden hatte, und Stas ermittelte in dem berühmten Process Bocarmé das Nicotin in den damit getränkten Stellen des Fussbodens. Unter allen Umständen wichtig ist

es, nicht nur die sogenannten ersten Wege: Schlund, Magen und Darm sammt Inhalt zu untersuchen, sondern auch die sogenannten zweiten Wege: die Drüsen, wie die Leber, die Milz, ferner Gehirn, Nieren u. dergl. m. Findet sich nämlich in diesen Organen das Gift, so kann es nur während des Lebens in den Organismus gelangt sein, und dass sogenannte *Veneficium post mortem* ist ausgeschlossen; es kann in diese Organe nur durch die Blutcirculation gelangen, denn der allerdings mögliche Fall einer sogenannten Imbibition kann sich natürlicher Weise nicht auf von einander sehr entfernte Organe erstrecken, und zur Beurtheilung eines derartigen Falles sind auch sonst hinreichende Anhaltspunkte gegeben. Da gewisse Gifte eine grosse Neigung haben, sich in bestimmten Organen wie z. B. der Leber zu localisiren, so findet man sie auch dann noch, wenn in den ersten Wegen nichts mehr davon nachzuweisen ist. Handelt es sich um die Untersuchung exhumirter Leichen, so ist es unter Umständen wichtig, die den Sarg umgebende Graberde, Erde von entlegenen Stellen des Kirchhofes und Reste des Sargholzes in Untersuchung zu nehmen, da man geltend gemacht hat, dass aus einer zufällig arsenhaltigen Graberde das Gift in die Leiche imbibirt werden könne, wie auch umgekehrt der Fall denkbar sei, dass aus einer arsenikhaltigen Leiche das Gift in die umgebende Erde gelangen könne. Es ist dabei zu beachten, dass in einem solchen Falle die Imbibition immer nur von der flüssigeren zur trockeneren Substanz erfolgen wird, und dass demnach unter gewöhnlichen Verhältnissen viel leichter das Arsenik aus der Leiche in die umgebende Erde gelangen wird, wie umgekehrt.

Bei der Untersuchung selbst ist ebenfalls die grösste Umsicht nöthig, und zwar zunächst mit Bezug auf folgende Momente: 1. Die Wahl des Locals. Am Zweckmässigsten wäre es, gerichtlich-chemische Untersuchungen in ausschliesslich dafür bestimmten Räumen vorzunehmen, stehen aber derartige Räume nicht zu Gebote, und wird die Untersuchung im gewöhnlichen chemischen Laboratorium ausgeführt, so muss dasselbe vorher auf das Sorgfältigste gereinigt und ventilirt werden, und es darf darin Tagelang von Anderen nicht mehr gearbeitet sein. 2. Auch die Kleidung des Chemikers ist keineswegs gleichgültig. Wenn man berücksichtigt, wie überaus empfindlich gewisse unserer Reagentien sind, so wird man es nicht als Pedanterie ansehen, wenn man von dem Chemiker verlangt, dass er bei der Ausführung der Untersuchung nicht seine gewöhnliche möglicher Weise mit giftigen Stoffen befleckte Laboratoriumskleidung wähle. 3. Reinheit der Geräthschaften und Reagentien. Dass alle bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Anwendung kommenden Reagentien vorher auf das Sorgfältigste auf ihre Reinheit geprüft werden müssen, ist an und für sich so einleuchtend, dass eine nähere Erörterung dieses Punktes völlig überflüssig erscheint. Aber auch für die Geräthschaften gilt als unverbrüchliche Regel, nur vollkommen neue ungebrauchte anzuwenden: Die Porcellanschalen müssen von echtem Porcellan sein, und alle Gefässe mit bleihaltigen Glasuren sind zu vermeiden, die Marsh'schen Apparate müssen jedesmal neu zusammengestellt werden, und die hier und da käuflichen mit Metallfassungen versehenen sind unbedingt verwerflich; auch das zur Anwendung kommende Filtrirpapier ist vorher auf einen etwaigen Blei- oder Arsenikgehalt auf das Sorgfältigste zu prüfen.

Von Wichtigkeit erscheint es ferner, dass die Untersuchungsobjecte sich noch in möglichst unzersetztem Zustande befinden. Bei ex-

humirten Leichen kann natürlich dieser Anforderung nicht entsprochen werden, allein wenn die Untersuchungsobjecte sofort nach der Section dem Chemiker zugestellt werden sollen, kann man der beginnenden Fäulniss zweckmässig in der Art entgegenwirken, dass man die Untersuchungsobjecte in Gefässe verpackt, welche mit rectificirtem Weingeist aufgefüllt werden, wie dies auch eine neuere bayerische Verordnung vorschreibt. Dies ist namentlich für eine erfolgreiche Prüfung auf organische Gifte von Belang. Ferner gilt es als Regel, von jedem Untersuchungsobject nicht die ganze Menge sofort in Untersuchung zu nehmen, sondern etwa $^1/_3$ in Reserve zu stellen, damit wenn durch Springen einer Schale, eines Kolbens, durch Verschütten oder einen derartigen Zufall der eine Theil verloren geht, noch etwas zu einer erneuten Untersuchung übrig ist. Was die bei der Untersuchung in Anwendung zu kommenden Methoden anbelangt, so sollen vor Allem wo möglich nur solche benutzt werden, die das Untersuchungsmaterial, wenn die Prüfung auf ein Gift erfolglos geblieben ist, nicht unbrauchbar machen zur Prüfung auf ein anderes. In allen jenen sicherlich seltenen Fällen, wo der Untersuchung keinerlei Andeutung bezüglich der Natur des muthmaasslich gebrauchten Giftes zu Hülfe kommt, muss der Plan der Untersuchung ein möglichst allgemein gehaltener sein, allein es ist nicht zu verkennen, dass mit der Nothwendigkeit, die Untersuchung auf alle anorganischen und organischen Gifte auszudehnen, auch die Schwierigkeiten derselben wachsen und eine Theilung des Materials nöthig wird, die den Nachweis von ohnehin geringen vorhandenen Spuren des Giftes geradezu gefährdet. So wird die Nachweisung solcher Spuren Giftes vielleicht gelingen, wenn man direct auf dasselbe prüft. Schlägt man dagegen einen Weg ein, der alle Gifte zu berücksichtigen strebt, so bleibt die Untersuchung möglicher Weise völlig resultatlos, namentlich wenn es sich um ein organisches Gift handelt, weil die grössere Zahl der anzustellenden Versuche eine hier sehr gefährliche Zersplitterung des Materials nothwendig zur Folge haben wird. Einsicht in die Untersuchungsacten ist für den Chemiker gerade in dieser Beziehung häufig sehr wünschenswerth und wichtig, denn zuweilen gewinnt er aus Zeugenaussagen u. dergl. Anhaltspunkte für die muthmaassliche Natur des Giftes, welche dem Richter der Natur der Sache nach entgehen müssen. Unter sonst gleichen Umständen wird immer diejenige Methode vorzuziehen sein, welche dahin gerichtet ist, das Gift in Substanz zu isoliren, oder wenigstens in Verbindungen darzustellen, aus denen es mit Sicherheit als solches erkannt werden kann, also z. B. Arsenik als Arsenspiegel, Antimon als Antimonspiegel, Schwefelsäure als schwefelsaures Blei, Phosphor als solchen, Nicotin als solches oder in Gestalt eines charakteristischen Salzes u. s. w. Blosse Reactionen sind häufig nicht schlagend genug und können nicht zu den Acten gelegt werden.

Endlich ist auch auf eine sichere Aufbewahrung der den Acten beizulegenden Beweisstücke: Phosphor in Substanz, arsenige Säure in Substanz, Arsenspiegel u. dergl. zu achten. Am besten ist es, dieselben wo es angeht in Glasröhren einzuschmelzen; jedenfalls aber müssen sie sich in gut verschlossenen versiegelten Gefässen befinden.

Alle Materien, welche Gegenstand einer gerichtlich-chemischen Untersuchung werden können, lassen sich mit Rücksicht auf das einzuschlagende Verfahren unter folgende zwei Rubriken bringen: 1. Der zu untersuchende Stoff als solcher ist als Gift verdächtig. 2. Object

der Untersuchung sind organische Massen, in welchen die Anwesenheit eines giftigen Stoffes ermittelt werden soll. In letzterem Falle sind die Objecte flüssige oder breiige Gemenge, Contenta des Magens und Darms, Ausgebrochenes, Excremente, Speisen und Getränke, oder feste oder flüssige Bestandtheile des Körpers, Blut, Organe u. s. w.

Ist der zu untersuchende Stoff als solcher als Gift verdächtig, so geschieht die Untersuchung, wenn sie überhaupt der Chemie anheimfällt, nach den wohlbekannten Regeln der chemischen Analyse, und zerfällt in die Voruntersuchung und die eigentliche Analyse. Handelt es sich dagegen um die Aufsuchung eines Giftes in organischen Massen, so ist die nächste Aufgabe die, zu versuchen ob sich selbes aus dem Gemenge auf mechanischem Wege isoliren lässt. Man beginnt daher stets mit einer genauen Besichtigung und Durchsuchung der Untersuchungsobjecte. So können Theilchen von Giftpflanzen, Canthariden, Körnchen von Phosphor, von Arsenik, Krystalle organischer Basen u. dergl. zuweilen erkannt und behufs einer genaueren Untersuchung isolirt werden. Auch die Farbe, der Geschmack, der Geruch und endlich die Reaction der Contenta des Magens, des Erbrochenen etc. kann in vielen Fällen Aufschluss oder Anhaltspunkte für die weitere Untersuchung geben. Grüne Farbe der Objecte liesse an eine Kupfer- gelbe an eine Salpetersäurevergiftung denken. Der Geruch nach Blausäure würde eine Vergiftung mit Blausäure oder Cyankalium, ein opiumartiger eine solche mit Opium andeuten, röchen die Untersuchungsobjecte nach Phosphor, rauchten sie wohl gar an der Luft und leuchteten sie im Dunkeln, so hätte man es mit einer Phosphorvergiftung zu thun. Mineralsäuren ertheilen den Massen energisch saure Reaction; Schwefelsäure schwärzt ausserdem die Gewebe, und Salpetersäure giebt sich auch wohl durch den Geruch zu erkennen.

Gelingt es nicht das Gift auf mechanischem Wege zu isoliren, so richtet sich das weitere Verfahren nach der Natur des Falles, und ist vor Allem ein verschiedenes, wenn auf Mineralgifte oder wenn auf organische Gifte die Untersuchung zu richten ist. Die Methoden, welche man einzuschlagen hat, um den Nachweis der einzelnen in organischen Gemengen enthaltenen Gifte zu führen, sind Gegenstand der gerichtlichen Chemie und müssen bei den einzelnen betreffenden Giften beschrieben werden. Sind bestimmte Anhaltspunkte für die Natur des Giftes nicht gegeben, so müssen jedenfalls Theilungen der Untersuchungsobjecte eintreten, und man muss die Methoden möglichst verallgemeinern, wie bereits oben erörtert wurde.

Bei der Prüfung auf anorganische und zwar zunächst Metallgifte ist eine genauere Nachweisung derselben meist erst dann möglich, wenn die die Reactionen vielfach störenden organischen Stoffe vorher entfernt d. h. zerstört sind. Die zu diesem Zwecke vorgeschlagenen Methoden sind sehr zahlreich. Die bewährteren derselben sind nachstehende: Zerstörung der organischen Materien durch Salzsäure und chlorsaures Kali (Duflos. Millon. Fresenius und Babo. Wöhler). Bei dieser sonst trefflichen Methode ist vorzüglich dahin zu sehen, dass die Temperatur nicht zu hoch steigt, indem sich sonst Chlorarsen verflüchtigen könnte. — Auflösen in Kalilauge, Ansäuern mit Schwefel- oder Salzsäure und Einleiten von Chlorgas (Wöhler). Dieses Verfahren ist namentlich bei Arsenvergiftungen zu empfehlen. — Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure (Danger und Flandin); sehr wenig em-

pfehlenswerth, langwierig und umständlich. — Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure (Orfila) ist ebenfalls nicht sehr empfehlenswerth, und hat namentlich in Deutschland wenig Freunde gefunden. — Verpuffen mit Salpeter (Rapp. Orfila. Chevallier. Wöhler); die von Wöhler angegebene zweckmässige Modification dieses Verfahrens ist ganz besonders anwendbar in solchen Fällen, wo es sich um die Untersuchung ganzer in Fäulniss und Verwesung übergegangener Leichen handelt. Man erwärmt mit Salpetersäure, bis ein gleichartiger Brei entstanden ist, neutralisirt mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali, setzt Salpeter zu, bringt zur Trockne, und verpufft im hessischen Tiegel. — Behandlung mit Königswasser (Gaultier de Claubry. Malaguti und Sarzeau). Ueber die Zweckmässigkeit dieses Verfahrens liegen noch zu wenig Erfahrungen vor. Ein eigenthümliches Verfahren, speciell für die Ausmittelung des Arsens bestimmt, ist das von Fyfe und Schneider beschriebene, welches darin besteht, die Untersuchungsobjecte mit Kochsalz und Schwefelsäure der Destillation zu unterwerfen, wobei sich vorhandenes Arsen als Chlorarsen verflüchtigt und in der Vorlage verdichtet, wo es näher geprüft werden kann. Auch durch blosse Destillation mit rauchender Salzsäure gelingt es Arsensauerstoffverbindungen in Chlorarsen überzuführen, allein wenn das Arsen an Schwefel gebunden wäre, so würde diese Modification des Verfahrens nicht zum Ziele führen, da Schwefelarsen von Salzsäure nicht umgesetzt wird. Die Schneider'sche Methode liefert gute Resultate bei verhältnissmässig einfachen Gemengen, wie Milch, Suppe, Erbrochenes, Brot etc., nicht aber bei namentlich fettreichen Geweben, wo die erhaltenen Destillate zu sehr mit fremdartigen Stoffen verunreinigt sind, um direct mit Schwefelwasserstoff auf Arsen geprüft werden zu können. Auch sind die Rückstände von der Destillation meist noch arsenhaltig, und man erhält daher nicht alles Arsen in den Destillaten. Endlich muss auch noch das Verfahren von Reinsch erwähnt werden, welches aber zunächst nur bei Arsenik- und Quecksilbervergiftungen anwendbar ist, und darin besteht, die organischen Gemenge mit Salzsäure auszuziehen, und in die Lösung einen blanken Kupferstab zu stellen, worauf sich die meisten giftigen Metalle als Beschlag absetzen, und hierauf näher geprüft werden können. Dieses Verfahren wird in England vielfach in Anwendung gezogen, wir möchten ihm aber nicht unbedingt das Wort reden. Unter allen Methoden zur Nachweisung metallischer Gifte ist unseren vielfachen Erfahrungen zufolge das von Fresenius und Babo empfohlene unbedingt das zweckmässigste, reinlichste und sicherste, und gestattet auf alle anorganischen Metallgifte Rücksicht zu nehmen.

Für die Prüfung auf Phosphor eignet sich das neuerlichst von Fresenius und Neubauer verbesserte Verfahren von Blondlot und Dussard (Grünfärbung der Wasserstoffflamme) am Besten. Es kann zweckmässig mit der Mitscherlich'schen Methode combinirt werden.

Zur Aufsuchung organischer Gifte lässt sich eine allgemeine Methode durchaus nicht angeben, und wird sich das Verfahren stets nach der Natur des besonderen Falls zu richten haben. Handelte es sich um Alkaloide, so besitzen wir in der Stas'schen Methode ein treffliches Verfahren. In der jüngsten Zeit ist für den Nachweis von Alkaloiden eine andere Methode von v. Uslar und J. Erdmann empfohlen worden, worüber die bisherigen Erfahrungen günstig lauten,

und welche sich namentlich gut für den Nachweiss nichtflüchtiger Alkaloide eignet. Mit der von Palm daran angebrachten Modification besteht sie darin, die zu untersuchenden Massen mit Wasser auszuziehen, welches mit Phosphorsäure schwach angesäuert ist, und damit 1 bis 2 Stunden lang bei 60° bis 80° C. zu digeriren; man colirt durch ein leinenes Tuch, zieht den Rückstand mit heissem phosphorsäurehaltigen Wasser aus und verdampft die vereinigten Auszüge bis zu dicklicher Consistenz. Den Rückstand versetzt man mit Ammoniak im geringen Ueberschusse, zieht 3- bis 4mal mit heissem Amylalkohol aus, und filtrirt die Auszüge sogleich durch mit Amylalkohol benetztes Fliesspapier. Das Filtrat enthält neben den Alkaloiden noch Fett und Farbstoffe gelöst. Um es hiervon zu befreien bringt man es in ein cylindrisches Gefäss, versetzt es mit phosphorsaurem Wasser und schüttelt kräftig durch. Das Alkaloid wird dadurch dem Amylalkohol entzogen und vom sauren Wasser aufgenommen während Fett und Farbstoff beim Amylalkohol bleiben, welcher mit einer Kautschukpipette oder mittelst eines Scheidetrichters mechanisch leicht getrennt werden kann. Durch wiederholtes Behandeln der sauren heissen Flüssigkeit mit neuen Mengen Amylalkohols gelingt es leicht, Fett und Farbstoffe zu entfernen, so dass man zuletzt eine farblose Flüssigkeit erhält, in welcher das Alkaloid an Phosphorsäure gebunden enthalten ist. Diese Flüssigkeit durch Eindampfen concentrirt, wird mit Ammoniak im geringen Ueberschusse versetzt, heisser Amylalkohol zugefügt und damit tüchtig durchgeschüttelt. Nach vollständiger Sonderung der beiden Flüssigkeiten hebt man die obere, die Lösung des Alkaloids in Amylalkohol ab, zieht die zurückbleibende Flüssigkeit nochmals mit heissem Amylalkohol aus und verjagt nun durch Erhitzen auf dem Wasserbade letzteren vollständig, wo dann das Alkaloid oft schon so rein zurückbleibt, dass die Reactionen damit angestellt werden können. Wäre noch eine Reinigung erforderlich, so kann sie leicht auf dem eben beschriebenen Wege vorgenommen werden.

Die Hoffnungen, welche nach den Beobachtungen Graham's die gerichtliche Chemie an die Anwendung der Dialyse knüpfen musste, scheinen vorläufig nicht in Erfüllung gehen zu sollen. Es ist richtig, dass wenn man die organischen Gemenge auf den Dialysator bringt, vorhandene Metallgifte und auch Alkaloide in das Dialysat gelangen; die Diffusion geht aber im Allgemeinen so langsam von statten, dass das auf dem Dialysator Befindliche sich bereits in Fäulniss befindet, wenn erst ein geringer Theil der Gifte dialysirt ist. Auch die grossen Wassermengen, die man in Anwendung ziehen muss, sind bei dieser Methode lästig, und es darf nicht verschwiegen werden, dass immer auch extractive Materien und Farbstoffe mit hindurchgehen, so dass man keineswegs immer zu unmittelbaren Prüfungen und Reactionen geeignete Objecte erhält.

Eine vortreffliche Anleitung zur Ausmittelung der häufiger zur Anwendung kommenden anorganischen und organischen Gifte in gerichtlichen Fällen giebt das Schriftchen von J. Otto: Anleitung zur Ausmittelung der Gifte etc. [1]). *G.-B.*

Verglühen, Vorbrennen heisst das erste schwächere Brennen oder Glühen der getrockneten Porcellanmassen, welche später gla-

[1]) Fr. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1856.

sirt werden sollen. Als Verglühofen dient der obere Theil des Porcellanofens, in welchem die Temperatur weniger hoch steigt (s. unter Thonwaaren Bd. VIII, S. 774).

Vergolden. Das Ueberziehen ganzer Flächen oder der Verzierungen auf Holz [1]), Leder [2]), lackirten Waaren [3]) mit Gold wird meist durch Aufbringen ganz feiner Goldblättchen, bisweilen auch durch Aufbringen von Goldbronze auf rein mechanischem Wege bewirkt. Die Vergoldung von Glas [4]) und Thonwaaren ist in den Art. Glas (Bd. III, S. 582) und Thonwaaren (Bd. VIII, S. 788) ausführlich beschrieben. Es werden daher im Folgenden hauptsächlich nur die Methoden der Vergoldung der Metalle zu besprechen sein [5]). Man bedient sich der verschiedensten Verfahrungsweisen je nach Bedürfniss, legt entweder mit Hülfe von Firniss oder von geschmolzener Glasur [6]) (Art. Silber, Bd. VII, S. 898) Bronze oder Blattgold auf, oder befestigt durch Druck letzteres auf der reinen Metallfläche; oder man vergoldet durch Anreiben mit sogenanntem Goldzunder (s. unten S. 196 sogenannte kalte Vergoldung); oder man trägt Goldamalgam auf und verjagt das Quecksilber durch Hitze (Feuervergoldung); oder man bringt die zu vergoldenden Flächen mit Lösungen von Doppelsalzen von Gold in Berührung, wobei letztere zersetzt werden und das Gold auf die Metallfläche befestigt wird, entweder indem das zu vergoldende Metall selbst die Zerlegung der Goldsalze bewirkt (nasse Vergoldung), oder indem man mit Zink oder Kupfer den metallenen in die Goldlösung eingetauchten Gegenstand in der Flüssigkeit berührt (Contactvergoldung) und durch den so erzeugten schwachen elektrischen Strom die Goldlösung zerlegt und das Gold auf die Metallfläche in zusammenhängender Lage niederschlägt, oder endlich indem man einen elektrischen Strom durch die Goldlösung leitet (galvanische Vergoldung), wobei der zu vergoldende Gegenstand mit dem positiven Pol der Elektricitätsquelle verbunden wird (s. Art. Galvanoplastik Bd. III, S. 310).

1. Vergolden durch Aufkleben mit Firniss. Dies geschieht entweder, indem man polirte Metallflächen dünn mit Bernsteinfirniss überzieht und denselben soweit trocknen lässt, dass er kaum klebt, dann mehre Blättchen Gold auflegt, andrückt, vorsichtig erwärmt, so viel der Firniss ohne sich zu zersetzen vertragen kann, und endlich mit Polirstahl oder Achat den Glanz giebt. Auf Balkongittern, Kutschen u. s. w. bringt man nicht selten Vergoldung so an, dass man das Metall zuerst mit einer Farbe aus Bleiweiss mit Leinölfirniss, dem man etwas nicht trocknendes fettes Oel und etwas Terpentinöl zugesetzt hat, grundirt, trocknen lässt und dann mit einigen Lagen von Bleiweiss, welches mit fettem Oel angerieben ist, übergiesst. Das Bleiweiss bildet mit dem fetten Oel Bleipflaster, wodurch die Mischung nach einigem Stehen so steif wird, dass man sie mit Terpentinöl verdünnen muss, um sie streichen zu können. Ehe der letzte Anstrich ganz trocken geworden, belegt man ihn mit Blattgold und drückt dieses fest an. Soll das Fabrikat der Witterung ausgesetzt werden, so darf es mit keinem

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXI, S. 238 und Bd. CXXXIX, S. 79. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. C, S. 126 u. Bd CIX, S. 384. — [3]) Glanzvergoldung, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 293. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 399. — [5]) S. am Schluss Vergoldung von Seide und von Glas, Goldspiegel. — [6]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 416.

Firniss überzogen werden, weil er unter diesen Umständen ein Rissigwerden veranlasst, wird es aber nur zur Zimmerdecoration benutzt, so kann man nach einiger Zeit mit einem farblosen Weingeistfirniss überziehen, der viel zur Haltbarkeit beiträgt.

Eine polirte Oelvergoldung für ähnliche Zwecke wird hergestellt, indem man den Grund aus Bleiweiss mit seinem halben Gewicht gelbem Ocker und etwas geschlämmter Glätte mit fettem Oel angerieben bereitet, darauf wird der vorher erwähnte harte Grund aufgetragen in 6 bis 8 Lagen, welche man jedesmal 24 Stunden trocknen lässt. Nach völligem Trocknen schleift man mit Bimsstein und Wasser, trägt darauf mehre Lagen Lackfirniss, den man mit Schachtelhalm und Zinnoxyd schleift und so vollkommen als nur möglich polirt. Dann trägt man eine äusserst dünne Schicht Firniss auf und belegt diese, so wie sie zähe geworden, mit Goldblatt, welches mit Baumwolle und Dachshaarpinseln angedrückt wird. Nach mehreren Tagen des Trocknens überzieht man mit Goldlack, dann mit weissem Copallack in mehreren Lagen, endlich polirt man mit Tripel, zuletzt mit Stärkmehl.

2. Vergoldung mit Blattgold durch Adhäsion. Bei Säbeln, Gewehrläufen und dergleichen werden oft vergoldete Verzierungen angebracht. Man überzieht zu dem Zweck die fein polirten Gegenstände mit Aetzgrund (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 331), radirt die gewünschten Verzierungen hinein, ätzt die entblössten Stellen mit Salpetersäure rauh, spült mit Wasser, entfernt den Aetzgrund mit Terpentinöl, erhitzt bis zum Blauanlaufen und legt auf die rauhen Stellen Goldblätter in doppelter Lage, drückt sie mit Baumwolle, dann mit dem Polirstahle fest an. Man kann darauf beliebig viel Goldblättchen andrücken, muss aber nach je zwei Blättchen poliren. Statt die zu vergoldenden Stellen zu ätzen, macht man sie auch bisweilen durch Ritzen mit einer scharfen Klinge rauh (man nennt dies deshalb die rauhe Vergoldung) und befestigt das Gold darauf wie vorher beschrieben durch Andrücken und Poliren. Man bedarf aber, um die tieferen Rauhheiten zu verdecken, mehr Lagen Goldes als bei geätztem Grund.

3. Vergoldung durch Anreiben, kalte Vergoldung. Diese Methode findet hauptsächlich Anwendung bei Silberarbeiten, obwohl sie auch auf Messing, Kupfer und Neusilber ausführbar ist. Sie dient am häufigsten, um schwach im Feuer vergoldetem Silber eine schönere Farbe zu ertheilen, da diese auf Silber immer etwas blass ausfällt, oder um einzelne kleine Stellen bei Gegenständen welche galvanisch vergoldet worden sind leicht mit Gold zu bedecken, die ohne besondere Vorrichtung nicht mit der Flüssigkeit in Berührung gebracht werden konnten.

Um das Gold in möglichst feiner Vertheilung zu erhalten, löst man Gold in Königswasser so lange letzteres davon aufnimmt, und lässt die erhaltene Flüssigkeit von feinen Leinen- oder Baumwollläppchen aufsaugen, trocknet dieselben, zündet sie an und erhält eine dunkelpurpurrothe staubförmige Asche, sogenannten Goldzunder, der wesentlich aus sehr feinvertheiltem metallischen Gold besteht.

Soll die Vergoldung röther ausfallen, so setzt man etwas Kupfer bei der Auflösung zu, oder nimmt Gold von rother Karatirung (s. Art. Legirung Bd. IV, S. 814), oder man fügt der Lösung etwas Grünspan zu. Einen etwas angebrannten Kork befeuchtet man mit Essig, in welchem man Kochsalz gelöst hat, nimmt etwas Goldzunder auf und

reibt hiermit die zu vergoldende Stelle bis sie genügende Farbe zeigt, wäscht sorgfältig ab und polirt mit Blutstein, den man mit Seifenwasser befeuchtet.

4. Feuervergoldung[1]). Sie besteht darin, dass man Goldamalgam auf dem zu vergoldenden Gegenstand aufträgt und dann so weit erhitzt, dass das Quecksilber verdampft. Eine gleichmässige Vertheilung des Amalgams gelingt jedoch nur, wenn die Oberfläche des Metalls sich mit dem Quecksilber verbindet, sich amalgamirt. Hierbei mengen sich beide Amalgame, das auf der Oberfläche des zu vergoldenden Körpers gebildete und das aufzutragende Goldamalgam; es entsteht daher beim Verjagen des Quecksilbers eine Legirung des Goldes mit dem unterliegenden Metall; daher hat dies auch einen bedeutenden Einfluss auf die Farbe der zu erhaltenden Vergoldung. Sie fällt auf Silber stets sehr blass aus, wird auf Kupfer sehr roth, am schönsten auf Tomback oder Bronze, welche selbst goldähnliche Farbe besitzen. Wiederholt man das Auftragen des Goldamalgams, so erhält man eine reinere Goldoberfläche. Das ausserordentlich feste Anhaften der Feuervergoldung rührt hauptsächlich von der Entstehung der Legirung her. Das Vorhandensein derselben besonders an der Oberfläche des vergoldeten Gegenstandes unter der oberen ziemlich reinen Goldlage lässt sich deutlich nachweisen, wenn man bei nur einseitig vergoldetem Blech das minder edle Metall durch sehr verdünnte Säure wegätzt, wo dann auf dem Goldhäutchen an der Berührungsfläche pulverförmiges Gold haftet. Uebrigens ist das so zu erhaltende Goldhäutchen, wenn nach dem Vergolden nicht polirt wurde, von unzähligen kleinen Löchern durchbohrt, welche beim Verdunsten des Quecksilbers geblieben sind, während sich das Gold körnig zusammenzieht. Deshalb vertragen auch sehr stark im Feuer vergoldete Gegenstände, wenn sie nicht nach dem ersten Vergolden polirt, dann wieder vergoldet und wieder polirt wurden, ebensowenig eine lange anhaltende Einwirkung von Salpetersäure, wie galvanisch vergoldete, die man durch mehrfaches Poliren und erneute Ablagerungen ebenfalls mit einer undurchdringlichen Goldschicht bedecken kann. In beiden Fällen dringt namentlich beim Erwärmen die Salpetersäure allmälig durch die Poren, welche das verdampfende Quecksilber gelassen oder welche zwischen den sich ablagernden Goldkrystallen geblieben sind, und wirkt auf das unterliegende vergoldete Metall.

Die Feuervergoldung findet am häufigsten Anwendung auf Bronze, die aus Kupfer und Zink oder besser aus Kupfer Zink und etwas Zinn besteht. Letztere Mischung (s. 2. Aufl. Bd. II, 2. S. 498) eignet sich wegen ihrer Dichtigkeit, gleichmässigem Korn, wenn sie nicht zu heiss gegossen wird wegen ihrer Fähigkeit die Formen scharf auszufüllen und ihrer leichten Bearbeitung mit Feile und Punzen am besten zu Waaren, welche vergoldet werden sollen. Die durch Ciseliren, Drehen u. s. w. fertig geformten Gegenstände werden, um allen anhängenden organischen Schmutz, Fett u. s. w. zu zerstören, vorsichtig gleichmässig zum schwachen Glühen erhitzt und an der Luft erkalten lassen. Dabei verbrennt ein Theil Zink aus der Oberfläche, dieselbe

[1]) D'Arcet, Mémoire sur l'art de dorer le Bronze, Paris 1818, übersetzt von Blumenhof, Frankfurt, 2. Aufl. 1823. Auch Dingler's polyt. Journ. Bd. XXVIII, S. 464.

wird dadurch kupferreicher, die dünne Oxydschicht veranlasst eine gleichmässigere Wirkung der Beize als solche auf einem blanken Metall stattfinden würde. Gewöhnlich bringt man die Arbeitsstücke zuerst in eine Vorbeize, bestehend aus 1 Thl. Schwefelsäure mit 10 Thln. Wasser, worin man sie so lange verweilen lässt, bis das Oxyd zumeist aufgelöst ist. Man reinigt sie völlig in Wasser mit Hülfe scharfer Kratzbürsten, taucht sie dann einen Augenblick in Salpetersäure von 1,32 specif. Gewicht = 36°B. und spült sie in reinem Wasser. Dann wird das Stück in die Schnellbeize getaucht, wozu zwar bisweilen nur die eben bezeichnete starke Salpetersäure dient. Besser und am gewöhnlichsten wird dazu ein Gemisch aus 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure und 2 Thln. Salpetersäure von 38°B. benutzt, dem Viele eine geringe Menge Kochsalz, häufig auch etwas Ofenruss oder Theeröl auch Schnupftaback zusetzen. Wenn chlorfreie Salpetersäure, wie sie jetzt sehr häufig im Handel vorkommt, angewandt wird, so ist der Kochsalzzusatz bei Bronze, welche Zinn enthält, anzurathen, da sonst Zinnoxyd unlöslich auf der Metallfläche leicht haftet und unfehlbar Flecke in der Vergoldung verursacht. Es ist dies um so mehr zu beachten, weil, wenn die Bronze etwas heiss gegossen wurde, sich sehr oft zinnreiche Legirungskrystalle bilden, und berühren diese die Oberfläche des Gussstückes, welches gebeizt wird, so veranlassen sie bei nachheriger Vergoldung runde graue Punkte, wenn das Zinnoxyd nicht ganz entfernt wurde. Ein geringer Zusatz von Substanzen wie Russ, Schnupftaback oder ätherischen Oelen scheint ebenfalls nicht ohne Vortheil zu sein, er ist bei den meisten mit Beizen beschäftigten Arbeitern beliebt und mag die schnelle Oxydirung des Stückes beim Herausnehmen aus der Säure und Eintauchen in Wasser mindern.

Die Einwirkung der Schnellbeize ist sehr heftig, es entwickeln sich viel salpetrigsaure Dämpfe, die Operation wird daher am besten auf einem Sandsteintisch vorgenommen, der unter einem Rauchfang steht, ähnlich wie die Sandbäder in den meisten Laboratorien, in den ein geheizter Schornstein oder ein im Schlot angebrachter Ventilator Luft einsaugt. In Ermangelung solcher Vorrichtung operirt man im Freien. Man hat 4 bis 6 Gefässe mit Wasser neben einander stehen und taucht rasch jedes abgebeizte Stück der Reihe nach in alle ein, so dass sich im ersten Gefäss mehr Säure ansammelt, das letzte nur zum Nachspülen dient. Recht bequem ist es, wenn man über laufendes Wasser disponirt, diese Waschgefässe durch kurze ∩∪förmig gebogene Guttapercha- Glas- oder auch Bleiröhren mit einander verbindet und in das letzte fortwährend frisches Wasser einleitet, während es aus dem ersten abgeleitet wird. Die feuchten Arbeitsstücke bedeckt man sofort mit trockenen Sägespänen und dreht sie darin um oder erneuert dieselben oft. Mit dem trockenen Pinsel entfernt man den davon anhängenden Staub. Sägespäne von harzhaltigem Holz sind nicht gut geeignet; aller Staub muss nach scharfem Trocknen von denselben vollständig abgesiebt sein.

Die Schnellbeize kann, wenn sie durch Auflösen von Metall anfängt auf neu eingetauchte Stücke weniger heftig einzuwirken und weniger salpetrigsaure Dämpfe zu entwickeln, durch Zusatz neuer starker Salpetersäure wieder brauchbar gemacht werden. Wenn sie aber sehr viel Metall gelöst enthält, kann sie dadurch nicht wieder hergestellt werden; die Stücke kommen daraus mit einer unansehn-

lichen rothen Farbe hervor, was daher rührt, dass aufgelöstes Kupfer durch das Zink auf das Arbeitsstück metallisch gefällt wird. Kann man nicht sogleich zum Auftragen des Amalgams schreiten, so lässt man die Stücke in reinem Wasser liegen, denn einmal abgetrocknet müssen sie sofort weiter behandelt werden.

Da die Bronze sowohl wie Kupfer, Messing und Neusilber, auch Silberlegirung von geringerem als 750 tausendstel Feingehalt das Amalgam nicht gut annehmen, werden sie zuerst der Operation des Anquickens mit Quickwasser unterworfen; nur bei feinem Silber, welches sehr leicht von dem Amalgam benetzt wird, ist diese Vorbereitung überflüssig. Das Quickwasser, eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul, bereitet man, indem man 10 Thle. Quecksilber mit 11 Thln. Salpetersäure von 36° B. übergiesst und unter einem gutziehenden Schornstein ohne Erwärmung sich lösen lässt, dann 275 Thle. Regenwasser zusetzt. Reine verdünnte Salpetersäure leistet dieselben Dienste [1]), die Arbeiter sind aber dann den entstehenden salpetrigsauren Dämpfen, welche auch quecksilberhaltig sein sollen, ausgesetzt.

Eine feine Kratzbürste von Messingdraht taucht der Arbeiter in dies Quickwasser; es verbindet sich sofort etwas Quecksilber mit dem Messingdraht, und nun haftet das Amalgam daran. Man taucht die angequickte Bürste in Amalgam und verbreitet dieses möglichst gleichmässig auf dem Arbeitsstück. Das Amalgam stellt man dar, indem man Ducaten, welche 980- bis 990 tausendstel Feingehalt haben, zu dünnem Blech walzt (das Feingold von 996- bis 998 tausendstel Feingehalt soll mehr Quecksilber erfordern), in einem unglasirten Porcellantiegel bis zum schwachen Glühen erhitzt und das acht- bis zehnfache Gewicht stark erwärmten ganz reinen Quecksilbers darauf giesst. Beim Umrühren mit einem eisernen Haken findet bald die Verbindung statt. Noch heiss giesst man das Amalgam in eine Schale mit kaltem Wasser, weil es beim langsamen Erkalten krystallinisch werden würde. Das teigartige Amalgam sammelt man und drückt es gegen die schiefen Wände der unglasirten Schale, oder man bindet es in ein Stück sämischgares Leder und, indem man immer mehr starken Bindfaden fest darum wickelt, presst man das überschüssige Quecksilber ab, welches jedoch nicht frei von Gold ist und daher als schwaches flüssiges Amalgam benutzt oder zu erneuter Amalgambereitung verwandt wird. Durch möglichst starkes Pressen kann man es dahin bringen, dass auf 1 Thl. Gold nur 2 Thle. Quecksilber zurückbleiben. Je weniger das Amalgam von letzterem enthält, desto stärkere Vergoldungen liefert es.

Nach Knaffl eignet sich zur Amalgamation am besten das durch arsenige Säure oder durch Kochen einer Lösung von Goldchlorid in Amylalkohol metallisch gefällte Gold.

Das Quickwasser vermittelt nicht allein das Anhaften des Amalgams an der Kratzbürste, sondern auf gleiche Weise auch das Verquicken des Arbeitstückes und das Anhängen und die Ausbreitung des Amalgams an demselben. Ist dies nach Erforderniss vertheilt, so wird der Gegenstand in reines Wasser getaucht, um die durch das Quickwasser entstandenen Metallsalze abzuspülen, dann auf einen Rost

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVIII, S. 282.

von Eisendraht gelegt, der über frei brennenden Holzkohlen (aus hartem, nicht aus Nadelholz) steht, worauf man es allmälig und gleichmässig zu erwärmen strebt. Die Pariser Vergolder benutzen eine künstliche Kohle *Péras*, welche aus grobem Kohlenpulver von harten Hölzern mit Theer gemengt, geformt und geglüht wird [1]). Das Amalgam zieht sich, indem es durch die Wärme flüssiger wird, stellenweise zusammen. Man nimmt daher das Arbeitsstück in die mit einem dicken Lederhandschuh bekleidete Hand und vertheilt mit Bürsten und Pinseln das Amalgam aufs Neue, endlich erhitzt man bis zur vollständigen Verflüchtigung des Quecksilbers. Man darf nur sehr allmälig erwärmen, um das Amalgam nicht zu flüssig werden zu lassen, auch die Verdampfungstemperatur des Quecksilbers nur zuletzt etwas übersteigen, weil das Gold sich sonst zusammenzieht, körnig und unscheinbar wird. Namentlich bei silbernen Gegenständen wird das Gold bei rascher und starker Erhitzung so verschluckt, so stark mit Silber legirt, dass, wenn nicht sehr viel aufgetragen ist, eine kaum gelbliche Farbe erhalten wird.

Nach dem Abrauchen des Quecksilbers spült man in Wasser; soll stärkere Vergoldung durch nochmaliges Auftragen von Amalgam erzielt werden, verfährt man gerade wie vorher beschrieben, dann reibt man mit einer Kratzbürste, die in verdünnten Essig getaucht wird und spült wieder in Wasser. Soll der ganze Gegenstand polirt werden, so erhitzt man ihn nochmals etwas stärker als vorher, und taucht ihn noch warm in sehr verdünnte Schwefelsäure. Das Poliren geschieht mit Blutstein, der mit Essig angefeuchtet wird. Gegenstände, welche ganz matt bleiben sollen, werden dem nachher zu beschreibenden Verfahren dem Mattiren unterworfen, sollen aber einzelne Stellen polirt werden, so werden diese mit einem Brei aus Kreide, Gummi und Zuckerwasser bestrichen, nach dem Auftrocknen bis zum Braunwerden des Ueberzuges erhitzt und dann erst ins Matt gesetzt oder gefärbt.

Kleine Gegenstände werden bisweilen in einer Schale erst verquickt, dann in viel Quecksilber enthaltendem Amalgam umgerührt, welches sich in einer hölzernen Schale befindet oder mit den Knöpfchen und dergleichen in einen Filzbeutel gegeben und mit einem Borstenpinsel umgerührt wird [2]). Zum Abrauchen des Quecksilbers bringt man dieselben dann in eine eiserne Schale oder Trommel.

Bei Uhrrädern, die bereits auf ihre Axe von polirtem Stahl befestigt sind, kann man das eben beschriebene Quickwasser natürlich nicht anwenden, da es den Stahl zerstören würde. Man erhält nach Plantamour [3]) ein geeignetes Quickwasser, wenn man etwas Quecksilber in viel Salpetersäure heiss zu Oxydsalz löst und dann soviel Ammoniak hinzufügt, dass der anfangs entstandene Niederschlag sich wieder vollständig in der grossen Menge salpetersauren Ammoniaks auflöst.

Das Mattiren, die Erzeugung einer gleichförmigen matten

1) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 156. — Payen, Precis de chim. ind. 2. éd. Paris 1851; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 422. — Ebelman Bullet. de la soc. d'enc. 1851 p. 389; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 430.

2) Metallknöpfe nach englischer Weise zu vergolden nach Castellani, Dingler's polyt. Journ. Bd. XXXIV, S. 429.

3) Compt. rend. 1847 T. XVIII; Dingler's polyt. Journ. Bd. C, S. 84.

Oberfläche auf dem vergoldeten Stück geschieht, indem man es in eine Mischung von 8 Thln. Salpeter, 7 Thln. Kochsalz und 5 Thln. Alaun taucht, welche man unter Zusatz einiger Tropfen Wassers in einer unglasirten irdenen Schale geschmolzen hat oder dieselbe auf das erwärmte Stück aufträgt. Man hält es dann über Kohlenfeuer bis die Salzkruste klar geschmolzen erscheint und taucht es nun sofort in Wasser (die Mattirtonne), wodurch sich die Salzmasse sowohl wie die zur Aussparung der zu polirenden Stellen aufgetragene Masse abspült. Man schwenkt in verdünnter Salpetersäure, wiederholt in reinem Wasser ab und trocknet mit feiner Leinwand und bei gelinder Wärme.

Bei starker Vergoldung kann das Mattiren auch in folgender Flüssigkeit vorgenommen werden: 2 Thle. abgeknistertes Kochsalz und 4 Thle. Salpeter werden zusammen fein zerrieben in einem irdenen Topfe mit wenig Wasser übergossen und bis zum Trockenwerden erhitzt und gerührt, dann mit 3 Thln. Salzsäure übergossen und bis zu deutlicher Chlorentwickelung erhitzt. In diese Flüssigkeit taucht man die an einen Draht gehängten vergoldeten Gegenstände. In wenigen Minuten haben sie die gewünschte Farbe angenommen, wenn die Flüssigkeit gleichmässig im Sieden erhalten wurde. Man muss sie sehr schnell herausziehen, in kochendes Wasser, dann in viel kaltes tauchen, endlich in reines siedendes Wasser und zwischen Sägespänen oder Leinwand rasch trocknen. Nach einer anderen erprobten Vorschrift lässt man 4 Thle. Salpeter, 2 Thle. Kochsalz und 2 Thle. Alaun in 10 Thln. Regenwasser heiss zergehen, setzt 3 Thle. rauchende Salzsäure zu und spült von Minute zu Minute die an einem Draht eingehängten und in der kochenden Flüssigkeit stets bewegten Stücke ab bis sie die rechte Farbe erlangt haben.

Die Salzmasse ist nicht wieder zu gebrauchen, enthält aber Gold.

Die Wirkung beider Verfahrungsweisen beruht auf der Entwickelung von Chlor und dadurch hervorgebrachter Anätzung des Goldes. Die Anwendung von Alaun, der in erhöhter Temperatur seine Schwefelsäure abgiebt, bringt eine langsamere und gleichmässigere Chlorentwickelung hervor, als wenn man Schwefelsäure zusetzen wollte. Der Ueberschuss von Kochsalz soll sich bildendes Chlorsilber lösen, welches sonst auf der Oberfläche sitzen bleiben würde, da man, um das Matt zu erhalten, keine mechanischen Reinigungsmittel anwenden darf. Die Farbe wird um so schöner je mehr vergoldete Oberfläche auf einmal behandelt wird. Dies rührt daher, weil sich dann mehr Gold in den Salzen löst und sich als dünne schön färbende Haut wieder auf die Gegenstände niederschlägt, indem entsprechende Mengen Zink, Zinn, Kupfer und Silber aufgelöst werden.

Um den vergoldeten Stücken das Ansehen von Muschel- oder Malergold (*or moulu*) zu ertheilen, vermeidet man sie zu viel mit der Kratzbürste zu behandeln, erhitzt etwas mehr als beim Mattiren, lässt wieder etwas abkühlen, trägt einen Brei aus Eisenroth, Alaun und Kochsalz auf und erhitzt dann bis die Farbe schwarz erscheint und darauf gespritztes Wasser unter Zischen verdampft. Dann taucht man sie sofort in kaltes Wasser, bestreicht oder überzieht mit Essig oder verdünnter Salpetersäure, spült endlich reichlich mit Wasser und trocknet in gelinder Wärme.

Eine röthere Färbung der Vergoldungen, die Farbe der rothen Karatirung erzielt man durch Behandeln mit Glühwachs. Die beste Vor-

schrift[1]) zu diesem Präparat scheint folgende zu sein: 12 Thle. Wachs, 6 Thle. krystallisirter Grünspan, 6 Thle. Zinkvitriol, 6 Thle. Kupferasche, 1 Thl. Borax, 6 Thle. Colcothar, 2 Thle. Eisenvitriol. In das geschmolzene Wachs werden die übrigen feingepulverten Substanzen eingerührt und aus der Masse Stangen gegossen, mit denen man die vergoldeten über Feuer erwärmten Stücke bestreicht. Unter fortwährendem Wenden raucht man über Kohlen ab, lässt das Wachs verbrennen. Nach dem Verlöschen der Flamme taucht man den Gegenstand in Wasser, behandelt ihn mit der Kratzbürste, die man in Essig getaucht hat und polirt endlich mit Blutstein. Offenbar legirt sich etwas Kupfer mit der obersten Schicht des Goldes. Man hat auch ein gelbes Glühwachs, was aus 32 Thln. Wachs, 32 Thln. Ocker, 8 Thln. Zinkvitriol und 5 Thln. Borax zusammengesetzt wird.

Grüne Vergoldung wird erhalten, wenn man in dem Amalgam auf 3 Thle. Gold 1 Thl. Silber auflöst und zur Erhöhung der Farbe dieser Vergoldung beim Mattiren ein mit Wasser angemachtes Gemenge aus gleichen Theilen Salpeter und Salmiak mit einem halben Theil Grünspan aufträgt.

Da Eisen und Stahl sowie Platin sich nicht so einfach wie die vorher besprochenen Legirungen verquicken, so muss man dieselben entweder vorher verkupfern[2]) und darauf die Vergoldung mit Amalgam anbringen, was übrigens sehr leicht misslingt, oder man kann nach Böttger[3]) das Eisen verquicken, indem man es in eine Schale taucht, worin sich 1 Thl. Zink, 12 Thle. Quecksilber, ferner 12 Thle. Wasser mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Salzsäure von 1,2 specif. Gewicht angesäuert und 2 Thle. Eisenvitriol befinden. Während man das Eisen eintaucht, erhitzt man zum Kochen. Sowohl Stahl wie Guss- und Stabeisen überziehen sich hierbei mit einer spiegelblanken dünnen Schicht Quecksilber, welche die gewöhnliche Feuervergoldung mit Goldamalgam auszuführen möglich macht.

5. Nasse Vergoldung, auch Goldsud. Dieses Verfahren gründet sich darauf, dass oxydirbarere Metalle als das Gold dieses aus seinen Lösungen fällen und sich an seiner Statt auflösen. Sind die Goldlösungen so zusammengesetzt, dass dies nicht zu stürmisch vor sich geht, so setzt sich das Gold häufig auf das andere Metall in zusammenhängender Schicht ab, vergoldet dieses. Sobald aber ein vollständiger Ueberzug gebildet worden ist, hört die Wirkung des unterliegenden Metalles natürlich auf und man kann daher auf diese sehr einfache und bequeme Weise die Goldüberzüge nur in sehr dünner Schicht ablagern. Da man diese Methode meistens für kleine Gegenstände anwendet, so hat man dieselben gewöhnlich auf Drähte gereiht, um sie aus der Flüssigkeit heben und darin bewegen zu können. Der aus anderem Metall als die zu vergoldenden Stücke bestehende Draht erzeugt dabei einen schwachen elektrischen Strom und dadurch die Zersetzung der Goldlösung. Bei Berührung der zu vergoldenden Stücke mit Zink ist diese Wirkung am kräftigsten. Das älteste Verfahren dieser Art scheint von Castellani[4]) beschrieben worden zu sein. Er löst in 150 Thln. Wasser, die er mit

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXIII, S. 73 und Bd. CV, S. 238.
[2]) Dufresne, Rep. of pat. Invent. 1857, p. 134; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 345. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIX S. 158. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XXXIV, S. 429.

10 Thln. concentrirter Salzsäure und 4 Thln. englischer Schwefelsäure versetzt hat, 2 Thle. krystallisirte Borsäure und 1 Thl. Goldchlorid oder eben so viel Goldchlorid in der gleichen Menge Wasser, worin 3 Thle. krystallisirte Borsäure, 4 Thle. krystallisirtes schwefelsaures Natron und 13 Thle. einer concentrirten sauren Lösung von Chloraluminium enthalten sind, und hängt die an einem Golddraht aufgereihten Gegenstände in die siedende Flüssigkeit, lässt einige Minuten kochen, führt dann einen Kupferdraht ein und kocht, bis das sich niederschlagende Gold eine dunkle Farbe angenommen hat, entfernt dann den Kupferdraht und siedet, bis das Gold schön gefärbt erscheint, worauf man in verdünnter Schwefelsäure, dann in Wasser abspült, mit Leinen und in gelinder Wärme trocknet.

1836 hat Elkington[1]) folgende Vorschrift gegeben, um viele Metalllegirungen durch Kochen in einer Goldlösung zu vergolden. Ein Theil Gold wird in überschüssigem Königswasser gelöst und mit einer Lösung von 30 Thln. doppelt-kohlensaurem Kali in 60 Thln. Wasser versetzt. Später gab Christofle[2]), Nachfolger von Elkington und Ruolz, folgende Vorschrift: 5 Grm. Gold werden in Chlorid verwandelt und in etwas Wasser gelöst. Diesem setzt man nach und nach 150 Grm. doppelt-kohlensaures Kali zu. Währenddem hat man eben so viel Kalisalz in 1 Pfd. Wasser gelöst und setzt diesem die alkalische Goldlösung zu, sobald das Aufbrausen aufgehört hat. Dann kocht man die Lösung 2 Stunden lang, ehe man sie verwendet. Die auf blanke Kupferdrähte gereihten Gegenstände taucht er 15 Secunden bis eine Minute in die siedende Flüssigkeit. Man spült rasch ab und trocknet in Sägespänen. Das Gold sitzt fest genug und kann mit dem Polirstahl oder Blutstein geglänzt werden, was übrigens nicht nöthig, wenn gut polirte Gegenstände vergoldet wurden. Matt lässt sich erzeugen, wenn man die vergoldeten Stücke in sehr verdünntes Quickwasser legt, bis sie ganz weiss geworden, dann wäscht und das Quecksilber durch Erhitzen verjagt. Mittelst der gewöhnlichen Mattfarbe aus Salpeter, Kochsalz und Alaun kann man färben, jedoch ist bei der Dünne der Goldschicht grosse Vorsicht nöthig. Die Flüssigkeit muss durch Zusatz von kochendem destillirten Wasser auf gleicher Concentration erhalten werden, sonst fällt das Gold als braunes nicht fest haftendes Pulver nieder. Bisweilen muss man noch etwas Salzsäure zusetzen, um gute Resultate zu erzielen. Man kann, wenn die Lösung goldarm wird, einige Male etwas Chlorgold zusetzen. Durch Uebersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Eisenvitriol fällt man das Gold aus der unbrauchbar gewordenen Lösung.

Levol[3]) schlägt die verdünnte Lösung von Chlorgold in Cyankalium zu Vergoldungen von Kupfer, Bronze und Messing, von neutralem Chlorgold in Schwefelcyankalium für Silber vor.

Grattau[4]) giebt an, dass nur mit einer Cyan- und Schwefelcyangold gleichzeitig enthaltenden Lösung Stahl ohne vorhergehende Verkupferung fest zu vergolden ist.

Peyrand und Martin[5]) kochen die Gegenstände zuerst in einer Auflösung von Zinkchlorid, worin granulirtes Zink liegt, wodurch sich

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXV, S. 42; Bd. LXVI, S. 126; Bd. LXVII, S. 270; Bd. LXXXII, S. 122 und 371. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 389. — [3]) Aus dem Journ. d. Pharm. 1843, S. 213; Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVIII, S. 364. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 78. — [5]) Armengaud génie industr. 1854, p. 156; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 129.

dieselben mit einer dünnen Zinkhaut bedecken, dann tragen sie einen Brei mit Schlämmkreide mit $^1/_{20}$ Weinstein versetzt, und einer Cyangoldlösung, welche 10 Proc. Gold enthält, bereitet, mit einem Pinsel auf, bürsten und waschen endlich den vergoldeten Gegenstand.

Roseleur und Lanaux[1]) bringen Chlorgold in eine Lösung von phosphorsaurem Natron und setzen dieser Lösung schwefligsaures Natron zu oder lösen das Chlorgold in pyrophosphorsaurem Natron. Die gut gereinigten und gebeizten Gegenstände werden kurze Zeit in die verdünnte kochende Lösung getaucht.

Mongeot[2]) beizt die Gegenstände in einer sehr sauren Lösung von Zink und 1 Proc. desselben an Quecksilber, wäscht und vergoldet zuerst in einem goldhaltigen mit Blutlaugensalz und pyrophosphorsaurem Natron, dann in einem mit Cyankalium bereiteten stärkeren Goldbade[3]).

Die Lösung von Chlorgold in Aether dient zur Vergoldung von Stahl und Eisen. Man taucht das Eisen in solche Lösung, welche man erhält, wenn trockenes Chlorgold mit Schwefeläther geschüttelt wird, oder bestreicht die polirte Fläche damit; sowie der Aether verdampft, zeigt sich die Vergoldung. Dieses Verfahren findet namentlich Anwendung bei der Vergoldung der Nähnadeln u. dergl.

6. Contactvergoldung. Die hydroelektrische Contactvergoldung[4]) ist von der voranstehenden Methode in der That nur darin verschieden, dass die cyangoldhaltige Flüssigkeit durch Zusatz von Kochsalz leitender gemacht und auf eine Berührung der zu vergoldenden Gegenstände mit Zink gesehen wird. Es ist zweckmässig, letzteres Metall nicht tief in die Flüssigkeit tauchen zu lassen, weil sich sonst zu viel Gold darauf pulverförmig ausscheidet und sich zu viel Cyanzink bildet, welches sich nicht ganz leicht löst und daher oft Verunreinigung der Vergoldung veranlasst. Fehling[5]) hat gezeigt, dass sich mit diesem Verfahren eine beliebig dicke Goldschicht erzeugen lässt und zwar am raschesten, wenn die Flüssigkeit auf einer Temperatur von 100° C. erhalten wird, fast eben so schnell wie bei Benutzung einer kalten Lösung und einer galvanischen Batterie von 6 Elementen, deren Platten 4 Quadratdecimeter Grösse[6]) haben. Die zu vergoldenden Gegenstände müssen, wenn sie mit einer stärkeren Schicht Gold belegt werden sollen, etwa alle 2 Minuten aus der Lösung genommen und mit Weinstein geputzt werden. Es lagert sich dann aus einer circa 1 Proc. Gold enthaltenden Lösung auf 50 Quadratcentimeter Oberfläche circa 0,006 Grm. Gold in der Minute ab.

Frankenstein's Goldlösung besteht aus 1 Thl. Chlorgold, 10 Thln. Blutlaugensalz, 10 Thln. Kochsalz und 50 Thln. Wasser, oder auf 1 Thl. Goldchlorid aus 6 Thln. Blutlaugensalz, 4 Thln. kohlensaurem Kali, 6 Thln. Kochsalz und 50 Thln. Wasser. Nach einer anderen

[1]) Aus d. Technologiste 1847, p. 341; Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 29. — [2]) Armengaud, génie industr. 1854, p. 158; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIV, S. 132. — [3]) Bovy Dorage séricigran, seidenartige Vergoldung für Uhrenbestandtheile. Armengaud, génie industr. 1856, S. 250; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 40. — [4]) Frankenstein, hydroelektrische Contactvergoldung, Gratz 1842. — Fehling, Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVII, S. 290; Bd. XC, S. 110. — Elsner, Bd. C, S. 124. — Barral, Bd. CII, S. 30; aus Compt. rend. 1846, S. 1. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVI, S. 290. — [6]) Dumas, aus d. Compt. rend. T. XII, p. 998; Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXIII, S. 125.

Vorschrift[1]) löst man 1 Ducaten in 2 Loth starkem Königswasser, verdampft bis zu öliger Consistenz und Krystallisation beim Erkalten, löst in Wasser und versetzt damit eine Lösung von $1^1/_2$ Loth Cyankalium, $1^1/_2$ Loth Kochsalz, 1 Loth krystallisirter Soda in 2 Pfd. Wasser.

7. Die galvanische Vergoldung (Bd. III, S. 310, Art. Galvanoplastik). Obwohl Brugnatelli bereits 1803 gelungene Versuche gemacht hatte mit einer Lösung von Knallgold unter Anwendung der galvanischen Elektricität Vergoldungen hervorzubringen, so verdankt man doch die Einführung dieses Verfahrens den von De la Rive[2]) erzielten Resultaten. Bald darauf veröffentlichte Böttger[3]) einige Verbesserungen. Beide wandten Goldchloridlösungen an. Bald folgte Elkington[4]), der das Doppelsalz von Cyangold und Cyankalium zur Verwendung brachte und damit den Weg, um sehr viele Metalle in beliebig dicker zusammenhängender Schicht aus ihren Lösungen abzulagern, zeigte. Ruolz[5]) scheint Elkington's in London und Paris bereits technisch benutztes Verfahren kennen gelernt und weitere Versuche darüber und mit anderen Golddoppelsalzen angestellt zu haben, principiell Neues hat er nicht zu Tage gefördert. Selten hat ein neues Verfahren der Technik so allgemein sich der Theilnahme der Chemiker und der Laien zu erfreuen gehabt. Ausführliche Abhandlungen von Fehling[6]) von Elsner[7]) und später von vielen Anderen lehrten alle Vorsichtsmassregeln und die geeignetste Zusammensetzung der Vergoldungsflüssigkeit kennen. Die schönsten Ablagerungen scheinen hiernach aus Lösungen von Cyangold in Cyankalium (Bd. IV, S. 274) mit Ferrocyankalium gemengt erhalten zu werden. Jacobi und Briant[8]) haben ähnliche Vorschriften gegeben; Ersterer kocht Ferrocyankaliumlösung mit Aetzkali und löst darin Goldchlorid, Letzterer fällt Goldchlorid durch überschüssige Magnesia und löst den 52 Grm. Gold enthaltenden Niederschlag durch längeres Kochen mit 10 Pfd. Wasser, welches 1 Pfd. Blutlaugensalz und 120 Grm. Aetzkali enthält und eine halbe Stunde gekocht hat. Ryhiner[9]) setzt zu Goldchloridlösung kohlensaures Natron, bis schwach alkalische Reaction eintritt und versetzt allmälig mit Cyankaliumlösung, bis eben Auflösung erfolgt, kocht dann $^1/_2$ Stunde und verdünnt so weit, dass die Lösung circa $^1/_2$ Proc. Gold enthält. Elsner[10]) löst den durch Aetzammoniak in Goldchloridlösung entstandenen Niederschlag[11]) in Cyankalium und Aetzkali. Die Ablagerung von zusammenhängenden Goldüberzügen gelingt nach Becquerel[12]) auch bei Anwendung einer Lösung von möglichst neutralem Goldchlorür und einem schwachen galvanischen Strom, der in richtigem Verhältniss zur Concentration der Lösung steht[13]).

[1]) Kunst- und Gewerbeblatt für Bayern 1845; Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVIII, S. 383. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXVI, S. 297. — [3]) Ebendas. Bd. LXXVIII, S. 54. — [4]) Ebendas. Bd. LXXXII, S. 377, aus d. Rep. of pat. Invent. 1840. 25. März. — [5]) Ebendas. Bd. LXXXIII, S. 125, aus Compt. rend. 1841. November. — [6]) Ebendas. Bd. LXXXVI, S. 350. — [7]) Ebendas. Bd. LXXXVIII, S. 30. — [8]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 58; Bullet. de la Soc. d'encour. 1854, p. 506. — [9]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CX, S. 423. — [10]) Ebendas. Bd. CXLIV, S. 317. — [11]) Andere Vorschriften und praktische Erfahrungen über Vergoldung, s. Philipp, Dingl. polyt. Journ. Bd. XCI, S. 381. — Elsner, Bd. XCVII, S. 429. — Leuchtenberg, Bd. CV, S. 341; Bd. CXII, S. 66; Bd. CXIV, S. 356. — Christofle, Bd. CVI, S. 389. — [12]) Compt. rend. T. LV, p. 18; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 373. — [13]) Dufresne, heliograph. Damascirung und erhabene Vergoldung. Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 129.

Statt constanter galvanischer Batterien wendet man in grösseren Vergoldungs- und Versilberungsanstalten nicht selten magnetoelektrische Rotationsapparate zur Erzeugung des Stromes an. Sie bieten, wo die bewegende Kraft leicht zu beschaffen ist, trotz ihres beträchtlichen Anschaffungspreises den grossen Vortheil, einen Strom von stets gleichbleibender Stärke zu liefern und verursachen keine anderen Kosten, als für Zinsen, Abnutzung und bewegende Kraft [1]). Auch die Thermoelektricität [2]) hat man zu demselben Zwecke zu benutzen vorgeschlagen, es scheint jedoch, dass kein derartiger Apparat in der Praxis Anwendung gefunden hat.

Als geeigneten Deckgrund [3]) hat Elsner vorgeschlagen, 2 Thle. Asphalt mit 1 Thl. gepulvertem Mastix zusammen zu schmelzen und beim Gebrauch etwas hiervon mit Terpentinöl zu syrupdicker Consistenz zu lösen. Dieser Deckgrund soll selbst kochender starker Cyankaliumlösung widerstehen, wenn man der Lösung in Terpentinöl noch etwas alkoholische Copallösung zusetzt.

Ueber die Dicke der Goldschichten, welche man durch die verschiedenen Vergoldungsmethoden auf die Flächen abzulagern pflegt, oder im Stande ist, finden sich folgende Angaben [4]): Bei Untersuchung von im Feuer vergoldeten Bronzegegenständen fand man auf 1 Wiener Quadratfuss Fläche 420 bis 2600 Milligramm, wonach man die Dicke auf $^1/_{119000}$ bis $^1/_{20000}$ Zoll Dicke annehmen kann. Durch die nasse Vergoldung waren Schmuckgegenstände mit 273 bis 422 Milligramm Gold pro Quadratfuss belegt. Die Dicke der Goldschicht würde hiernach $^1/_{187000}$ bis $^1/_{119000}$ Zoll betragen. Bei galvanisch vergoldeten Gegenständen wurde die Goldmenge pro Wiener Quadratfuss zwischen 176 und 3778 Milligramm gefunden, woraus sich die Dicke der Schicht zu $^1/_{288000}$ bis $^1/_{13380}$ Zoll berechnet. Fehling [5]) hat gezeigt, dass die Dicke der Goldschicht bei der Contactvergoldung wie bei der galvanischen von der Dauer der Behandlung und der angewandten Temperatur abhängig ist, dass sich auf 50 Quadratcentimeter Oberfläche pro Minute fast regelmässig 6 Milligramm Gold absetzen, in 71 Minuten 422 Milligramm wenn die Flüssigkeit auf 100° C. erhalten wurde; wenn die Flüssigkeit nur 80° C. warm war nur $3^2/_3$ Milligramm, bei 60° C. nur $1^1/_4$ Milligramm, bei 40° C. nicht einmal 1 Milligramm pro Minute, bei 15° C. gar nur 2 Milligramm in 5 Minuten. Dumas [6]) fand, dass sich bei Anwendung einer constanten galvanischen Batterie aus 6 Plattenpaaren von 2 Decimeter Seitenlänge, Kupfer und Zink in Kupfervitriol- und Kochsalzlösung getaucht, und einer Goldlösung, welche 1 Thl. trockenes Chlorgold und 10 Thle. Blutlaugensalz in 100 Thln. Wasser enthält, auf ebenfalls 50 Quadratcentimeter Oberfläche pro Minute bei 60° C. 31 Milligrm., bei 35° 15 Milligrm., bei 15° 6 Milligrm. Gold absetzen, und dass es hierbei gleichgültig war, ob das zu vergoldende Metall silberplattirtes Kupfer oder Messing war. Dumas fand auf gut im Feuer vergoldeten Flächen 70—130 Milligrm. pro 50 Quadratcentimeter Oberfläche, bei geringer Waare nur 20—37 Milligrm. Es ergiebt sich

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 355, aus Bullet. de l'acad. de St. Petersb. und Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIV, S. 234. — 2) Watt, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 372, aus Mech. Magaz. 1855, Nr. 1660. — 3) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCV, S. 445; Bd. XCVI, S. 490. — 4) Prechtel, Techn. Encyl. Bd. XIX, S. 538, 543, 547, 551, Karmarsch. — 5) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVII, S. 292. — 6) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXIII, S. 134.

daraus, dass man in 12—21 Minuten sowohl mit Hülfe der galvanischen Batterie, wie mittelst der Contactvergoldung eben so stark wie durch Amalgam vergolden kann, und dass bei einer Temperatur von 100° C. die Gegenstände sich ohne Apparat (durch Contactvergoldung) eben so stark in derselben Zeit mit Gold belegen als bei Anwendung einer passenden Batterie und nur 15° C. der Flüssigkeit.

Um die Quantität des Goldes zu bestimmen, welche sich während der Operation beim galvanischen Verfahren auf den Gegenständen ablagert, hat man verschiedene Wege benutzt. Der sicherste, jedoch häufig nicht anwendbare, weil er vollständiges Abwaschen und Abtrocknen der Gegenstände erheischt, was umständlich ist und leicht zu Flecken Veranlassung giebt, ist das wiederholte Wägen des abgetrockneten Stückes. Elsner[1]) empfiehlt mit Anoden von Goldblech zu arbeiten und aus der Abnahme des negativen Polbleches auf die Menge des am positiven Pol abgesetzten Goldes zu schliessen. Der Schluss ist nicht ganz zuverlässig, da es nicht richtig ist, dass von dem Goldblech stets genau so viel aufgelöst wird, als sich an dem Arbeitsstücke absetzt, mit anderen Worten, dass die Lösung stets auf dem gleichen Goldgehalt während der Operation bleibt. Leuchtenberg[2]) ermittelt den Goldgehalt der Lösung vor und nach der Operation, wendet Platin-Elektroden an, was in vieler Hinsicht bequem ist, aber allerdings veranlasst, dass die Goldlösungen sehr rasch an Goldgehalt abnehmen, wodurch man mit minder gesättigten Lösungen arbeitend, weniger Gold in gegebener Zeit niederschlägt. Bei constanter Temperatur, constanter Batterie kann man auf einen bestimmten Goldniederschlag in bestimmter Zeit ziemlich genau rechnen, wie eben gezeigt und ist dies auch meist in der Praxis das allein Maassgebende, da die Wägungen umständlich, oft unausführbar sind, weil bei grösseren Stücken das Goldgewicht einen zu kleinen Bruchtheil des Ganzen ausmacht und die Untersuchung der Lösungen weder leicht noch genau genug in den meisten Fällen erscheint.

Um von alten vergoldeten Gegenständen das Gold wieder zu gewinnen schlägt man verschiedene Wege ein. Man nennt dies das Absprengen. Entweder bestreicht man das erwärmte Stück mit Gemengen aus Salmiak und Schwefel, welche man häufig noch mit etwas Salpeter und Borax mengt, und mittelst Essig zu einem Brei anrührt, trocknen lässt, wiederholt bestreicht, bis eine etwa liniendicke Schicht aufliegt, dann erhitzt man zum schwachen Rothglühen, löscht in verdünnter Schwefelsäure, worin man einige Stunden liegen lässt und mit Hülfe der Kratzbürste zuletzt das gebildete Schwefelgold und Schwefelkupfer völlig ablöst. Diesen Abfall schmilzt man mit Salpeter und Borax und treibt den erhaltenen Regulus mit Blei ab. Wimmer[3]) bestreicht nur mit einer gesättigten Lösung von Salmiak in Essig, der auf dem erwärmten Stücke rasch verdampft, und erhitzt dann bis zum dunkeln Rothglühen, nicht stärker weil sonst das Gold wieder festbrennt, wirft dann in kalte verdünnte Schwefelsäure.

Nach d'Arcet gelingt es eben so gut, wenn man das Stück ziemlich rothwarm macht, mit Schwefel bestreut und die Operation mehrmals wiederholt, endlich wie vorher beschrieben verfährt. In vielen

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. C, S. 491. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 140. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 127.

Fällen genügt es, die Stücke einige Zeit lang unter reichlichem Luftzutritt zum Glühen zu erhitzen und dann mit der Kratzbürste in verdünnter Säure zu behandeln. Dabei werden die Gegenstände am wenigsten angegriffen und können oft wieder benutzt werden. Legt man sie in Quickwasser, bis sie sich ganz mit Amalgam überzogen haben und schabt dieses ab, so gewinnt man, ohne den Gegenstand viel zu verletzen, das meiste Gold und die Stücke sind gleich zu neuer Vergoldung vorbereitet.

Befestigt man an den Kupferpol einer galvanischen Batterie ein Stück, das man entgolden will, taucht es in ein abgenutztes Goldbad und führt den Zinkpol ebenfalls in die Flüssigkeit, so löst sich das Gold von dem Gegenstand und schlägt sich wenigstens theilweise auf den positiven Poldraht nieder. Der Rest kann aus der Flüssigkeit auf nachstehende Weise gewonnen werden.

Aus gebrauchten Goldlösungen das Gold wiederzugewinnen, wird in der Regel vorgeschlagen, die Lösungen zu verdampfen, den Salzrückstand mit gleichem Volum Bleiglätte gemengt zu schmelzen, und aus dem erhaltenen Regulus Silber und Blei mit Salpetersäure auszuziehen [1]), die das Gold in Schwamm- oder Pulverform zurücklässt. Gewöhnlich wird es zweckmässiger sein, den Regulus auf der Capelle abzutreiben und an Scheideanstalten zu verkaufen. Bolley [2]) räth, den Salzrückstand mit gleichviel Salmiakpulver zu mengen und gelinde zu erhitzen. Unter Bildung von Cyanammonium und durch dasselbe bewirkte Reduction scheidet sich das Gold in zusammenhängender lockerer Masse, wenn Blutlaugensalz vorhanden war, mit Eisenoxyd in Flittern gemengt aus. Unzersetztes Chloreisen und Chlorkalium lassen sich mit Wasser leicht ausziehen. Lässt sich das Eisenoxyd nicht gut mechanisch von dem Golde trennen, so übergiesst man die Masse mit Königswasser, was das Gold leicht löst, während das geglühte Eisenoxyd wenig angegriffen wird. Aus der Lösung fällt man das Gold durch Eisenvitriol. Wimmer's [3]) Vorschlag, das Salzgemenge mit Salpeter gemischt portionenweise in einen glühenden Tiegel einzutragen, kann bei der heftigen Verpuffung des Gemenges nicht empfohlen werden, da Verlust selbst bei sehr sorgfältigem Verfahren unvermeidlich ist. Der Uebelstand bei diesen Verfahren besteht lediglich in der Unbequemlichkeit der grossen Masse von Flüssigkeit, welche man abdampfen muss, und der grossen Salzmasse mit geringem Goldgehalt, den man erhält [4]).

Zweckmässig ist es die Laugen mit Salzsäure zu übersättigen und dann zum Sieden zu erhitzen, wobei sich unter Kohlensäure- und Blausäureentwickelung ein gelbgrüner Niederschlag abscheidet, wenn nur Cyankalium, aber nicht Blutlaugensalz in den Lösungen vorhanden war. Ist letzteres der Fall, so erhält man für die weitere Behandlung sehr unbequeme Massen von Berlinerblau. Im anderen Fall filtrirt man den Niederschlag ab und setzt der sauren erwärmten Flüssigkeit Zink zu welches alles gelöste Gold fällt. Diesen Niederschlag vereinigt man mit dem zuerst erhaltenen, trocknet, glüht unter Zusatz des doppelten Gewichts an saurem schwefelsauren Kali, kocht nach dem Erkalten mit concentrirter Schwefelsäure und erhält als Rückstand nach

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 302. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 301. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXII, S. 156. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVIII, S. 384.

sorgfältigem Waschen mit Wasser reines Gold. Der grüngelbe Niederschlag enthielt bei einem Versuch etwa viermal so viel Gold als der durch Zink gefällte. Wenn man die saure gekochte Lösung mit dem Niederschlag mit Schwefelwasserstoff behandelt, erhält man alles Gold als Schwefelgold was durch Glühen und Schmelzen mit saurem schwefelsaurem Kali ebenfalls leicht reines Gold liefert (Varrentrapp).

Man hat sich vielfach bemüht, Seide auf chemischem Wege mit metallisch glänzendem Gold zu überziehen, um dieselbe statt der mit Golddraht übersponnenen Gewebe benutzen zu können. Bretthauer[1]) hat ein Verfahren, welches jedoch noch nicht technisch ausgebildet war, veröffentlicht, was darin besteht, Seidenstoffe mit glatter Fläche mit möglichst neutraler Chlorgoldlösung zu tränken. Die Seide nimmt alles Gold aus der Lösung auf. In einer an Phosphorwasserstoff nicht allzureichen Atmosphäre findet dann die Reduction des Goldsalzes statt. Ist zu viel Phosphorwasserstoff auf einmal vorhanden, so soll sich Phosphorgold bilden, welches, auch wenn es nachher durch Uebergehen mit einem heissen Bügeleisen zersetzt wird, keine blanke Oberfläche liefert. Er glaubt, es könne vortheilhaft sein, um directe Reduction des Goldsalzes durch die Seide zu vermeiden, wodurch sie purpurroth gefärbt wird, dieselbe mit einer schwachen Harzlösung zu tränken. Später schien Kröning[2]) ein Verfahren gefunden zu haben, welches den technischen Ansprüchen entsprechen sollte; Genaueres darüber ist nicht veröffentlicht worden. Andere haben, wie Brettschneider verfahren, statt Phosphorwasserstoff nur Wasserstoff zur Reduction benutzt. Nach Barreswil[3]) soll de Pouilly die Seide erst mit Kupfer überziehen und diese dann galvanisch vergolden. Burot[4]) taucht die in gespannter Lage gehaltenen Fäden in salpetersaures Silber, welches in überschüssigem Ammoniak gelöst ist, trocknet, setzt einem Strom von Wasserstoffgas aus und vergoldet auf galvanischem Wege. Endlich befestigt Fonrobert[5]) Gold oder Silber auf Seide, indem er dieselbe durch Kochen in Zinkchlorid anbeizt, wascht und in ein Wasser bringt, worin durch feines Zerreiben von Blattgold suspendirte Goldflitter sich befinden. Diese heften sich beim Kochen auf die Seide, die nach dem Trocknen geglänzt wird.

Nach Blankrode[6]) kommt aus Südamerika eine Seifenrinde im Handel vor, deren Auszug zum Waschen von Seide und Wolle benutzt wird. Fügt man das wässerige Extract zu einer neutralen Goldchloridlösung, so scheidet sich das Gold in cohärenter Form als Spiegel aus.

Ueber die Darstellung einer Belegung des Glases mit Gold hat v. Liebig[7]) genaue Mittheilung gegeben. Man löst Gold in Königswasser, setzt auf jedes Gramm Gold 292 Milligrm. Kochsalz zu, verdampft zur Trockne und bis zur Verjagung jeder Spur überschüssiger Säure und macht eine Lösung des Doppelsalzes in Wasser, so dass je 100 CC. genau 1000 Milligrm. Gold enthalten. Hiervon werden 50 CC. mit

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXIX, S. 41. — 2) Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 76. — 3) Bullet. de la soc. d'encour. 1853, S. 541; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXX, S. 319. — 4) Rep. of pat. Invent. 1858, S. 312; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 449. — 5) Rep. of pat. Invent. 1860, S. 412; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 317. — 6) Repert. de chim. appl. T. II, p. 8; Wagner's Jahresber. d. chem. Techn. 1860, Bd. VI, 296. — 7) Aus Annal. d. Chem. u. Pharm. 1856, S. 122; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXL, S. 203.

20 CC. Natronlauge von 1,035 specif. Gew. und 300 CC. Wasser in in einem Glaskolben gemischt bis zu 250 CC. eingekocht.

Die andere Hälfte der Goldlösung 50 CC. versetzt man mit ebenfalls 20 CC. der Natronlauge und 230 CC. Wasser und stellt das Gefäss eine Stunde lang in siedendes Wasser, die dann gemischten Lösungen sind frisch bereitet zur Vergoldung geeignet, nach 24 Stunden Stehen nicht mehr. In dem zum Vergolden geeigneten Zustand besitzt die Flüssigkeit einen schwach gelblichen Stich, der sich beim Stehen verliert. Will man ein Gefäss von innen vergolden, so füllt man $^1/_{10}$ seines Inhaltes mit einem Gemisch aus 2 Thln. Weingeist und 1 Thl. Aether und giesst es dann mit der noch heissen Goldlösung voll. Man setzt es nun in Wasser, dessen Temperatur 80° C. nicht übersteigen soll; in 10 bis 15 Minuten hat sich eine schön spiegelnde ziemlich festhaftende Goldschicht auf das Glas angelegt. Wenn die Adhäsion des Goldes zu dem Glase nicht stärker ist als zu dem Wasser, so wird es pulverförmig reducirt. Die genauen Bedingungen für stetes Gelingen sind nicht ermittelt.

Unter unächter Vergoldung versteht man entweder die Anwendung von unächter Bronze oder unächtem Blattgold, geschlagenen Messinglegirungen (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 13 und 506) oder das Belegen mit ächtem oder unächtem Blattsilber und Ueberziehen desselben mit Goldlack, aus Schellack Drachenblut und Gummigutt bestehend, oder mit Copallack durch eine oder beide letztgenannten Substanzen gefärbt, oder es sind auch nur gebeizte Messing- und Tombacwaaren, welche man mit röthlichem Firniss überzogen hat.

Zur Unterscheidung ächter und unächter Vergoldung werden folgende Verfahren empfohlen. Nach Altmütter[1]) bringt man ein Tröpfchen Quecksilber darauf, dies wird nur von ächter Vergoldung aufgenommen, es entsteht ein weisser Fleck von Amalgam. Etwa vorhandener Firniss muss natürlich durch geeignete Lösungsmittel vorher entfernt sein. Die unächte Vergoldung verquickt sich aber nicht so leicht. Wird dagegen auf diese etwas salpetersaures Quecksilberoxydul gebracht, so entsteht sogleich ein weisser Fleck, der nach einiger Zeit das metallische Ansehen verliert, dunkel wird, indem sich durch das Kupfer oder Zink das überschüssige Quecksilbersalz pulverförmig reducirt und basisches Kupfersalz und Zinksalz entsteht. Dieselbe Flüssigkeit wirkt auf ächtes Gold nicht ein. Ob Papier, Borten u. s. w. mit ächtem oder unächtem Blattgold belegt sind, kann man schon leicht daran erkennen, dass wenn man ein Stückchen ans Licht hält, ächtes Gold blank bleibt, während Kupferlegirungen sich oxydiren[2]). Rössler[3]) empfiehlt die Probe auf dem Stein durch den Strich (s. Aufl. Bd. I, 1, S. 52). Weber[4]) hat gezeigt, dass eine verdünnte Lösung von Kupferchlorid sehr geeignet ist, um ächte von unächter Vergoldung zu unterscheiden. Diese Lösung wirkt auf Gold nicht ein, bringt dagegen auf allen kupferhaltigen Legirungen einen schwarzen Fleck hervor. Nur ist auch hierbei auf vorhergehende sorgfältige Entfernung der Firnissdecken, falls solche vorhanden, Bedacht zu nehmen. Bei sehr dünnen Vergoldungen bekommt man aber auch einen schwarzen Fleck[5]), wenn man nicht

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXIX, S. 79 u. Bd. CXXI, S. 126. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCII, S. 314. — [3]) Ebendas. Bd. CXXIII, S. 366. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 394. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 294.

reines Kupferchlorid, bereitet durch Lösung von kohlensaurem Oxyd in Salzsäure und Verdünnung mit dem 10fachen Volumen Wassers anwendet, sondern wie Löwe vorgeschlagen hatte, in Salpetersäure gelöstes Kupfer mit Kochsalz versetzt. In dieser Lösung ist Königswasser enthalten, was dünnes Gold löst und das unterliegende Kupfer blosslegt, was zu Täuschung Veranlassung giebt.

Zur Unterscheidung der galvanischen Vergoldung von Feuervergoldung bedient man sich nach Barral[1]) verdünnter Salpetersäure, richtet das Stück, wenn nöthig durch Anfeilen so her, dass die Säure die als Unterlage dienende Silber- oder Kupferlegirung wegätzen kann. War die Vergoldung auf galvanischem Wege erzeugt, so wird ein Goldblättchen sich ablösen, welches auf beiden Seiten schöne Goldfarbe zeigt, bei der Feuervergoldung hat sich aber, wie oben gezeigt, stets eine Legirung gebildet, namentlich an der Berührungfläche. Hier löst die Säure obengenannte Metalle und lässt das Gold in schwammigem oder pulverigem Zustande mit brauner Farbe auf der Innenseite der Vergoldung zurück. Enthielt die Legirung Zinn, so bleibt Zinnoxyd ungelöst, was zu Täuschung Veranlassung werden kann. *V.*

Vergrünen, *Déverdir* nennt man die Eigenschaft der fertigen Indigküpe beim Aussetzen an die Luft zuerst grün (dann blau) zu werden (s. unter Indigküpe Bd. IV, S. 25).

Verkalken, syn. **Calciniren** (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 654).

Verknistern, Decrepitiren, s. u. **Abknistern**.

Verkohlen, Verkohlung heisst die Art der Zersetzung organischer Körper durch Einfluss von Wärme bei Abschluss von Luft, bei welcher Kohle im Rückstand bleibt; solche Zersetzung erleiden die nicht flüchtigen organischen Körper bei der trockenen Destillation (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 411); die Verkohlung findet im Grossen besonders bei Holz, Torf und Steinkohlen (s. d. Art.) statt, ferner bei thierischen Substanzen theils zur Gewinnung der flüchtigen Producte, Ammoniaksalze u. dergl., theils zur Gewinnung der stickstoffhaltenden Kohle behufs der Bildung von Cyanverbindungen besonders von gelbem Blutlaugensalz (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 184); das Verkohlen der Knochen giebt das Beinschwarz (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 767).

Verkupfern. Eiserne oder aus Zink gefertigte Gegenstände werden häufig mit Kupfer oder Messing überzogen, theils um dieselben vor Oxydation zu schützen, theils um ihnen das Ansehen von Kupfer oder Bronze zu geben. Bisweilen geschieht dies namentlich, wo es sich um grosse Dauerhaftigkeit handelt, indem man entweder nach Tytherleigh's [2]) Vorschlag die Gegenstände abbeizt und mit fein granulirtem Kupfer oder Messing, dem man viel gebrannten und gepulverten Borax beimengt, bestreut, in einen Muffelofen schiebt, wo das granulirte Metall auf der ganzen Oberfläche ebenso schmilzt und sie überzieht wie das Loth beim Hartlöthen die Schnittflächen. Bleche, Stangen, die so behandelt sind, kann man walzen und zu Draht ziehen,

1) Compt. rend. T. XXIV, p. 820; Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 32.

2) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 106.

ohne das aufgeschmolzene Metall zu beschädigen. Die Oberfläche wird dadurch völlig glatt. Pomeroy[1]) taucht das Eisen in stark überhitztes geschmolzenes Kupfer, man soll die anhängende Schicht nach dem Herausnehmen durch Kratzbürsten vertheilen. Wenn man mit Chlorzink abgebeizt hat, dieses auf dem Eisen durch Erhitzung trocknen lässt und dann in geschmolzenes Kupfer taucht, welches mit 2 Proc. Zink und 1 Proc. Zinn versetzt ist, erhält man nach Watt u. Burghess[2]) ein schöneres Fabrikat. Gripel u. Redwood[3]) schmelzen Zink unter einer Decke von Chlorzink und Kochsalz, tauchen das Eisen mehrmals ein, schmelzen dann Kupfer unter einer Decke von boraxhaltigem Bleisilicat und tauchen das verzinkte Eisen wieder ein[4]). Mit Messing kann man natürlich auf gleiche Weise einen Ueberzug herstellen. Nach denselben gelingt auch eine dünne Verkupferung, wenn man auf den Boden eines Tiegels Kupferchlorid bringt, den eisernen Gegenstand darüber aufhängt, den Tiegel zudeckt und in rothglühendem Zustand erhält, bis das Kupferchlorid verflüchtigt ist. Bringt man den Gegenstand nachher in einen rothglühenden Tiegel, der etwas Zinkchlorid enthält, so bildet sich Messing.

Einen sehr dünnen Ueberzug von Kupfer oder Messing auf Gusseisen kann man auf mechanischem Wege auch geben, wenn man die Gegenstände stark und lange am besten mit mechanisch bewegten Kratzbürsten von betreffendem Metalldraht reiben lässt[5]).

Durch Eintauchen von Schmiedeeisen in saure Lösungen von Kupfervitriol, rasches Abwaschen und Putzen mit Kreide kann man dasselbe mit einer dünnen Kupferschicht überziehen, die einige Reibung verträgt, ohne sich abzulösen, wenn sie dünn genug blieb und rasch getrocknet wird. Man nimmt eine concentrirte kalte Lösung von Kupfervitriol, vermischt mit dem halben Volumen englischer Schwefelsäure, wodurch sich ein Theil des Vitriols pulverförmig ausscheidet, und taucht in diese Flüssigkeit ein oder übergiesst nur damit, um sofort in warmem Wasser, in verdünnter Sodalösung und wieder in Wasser zu waschen[6]). Andere[7]) empfehlen 2 Thle. Vitriol und 1 Thl. Schwefelsäure in 50 Thln. Wasser gelöst als Verkupferungsflüssigkeit, oder auch[8]) einige Tropfen Kupfervitriollösung mit Salzsäure versetzt, welche mit dreimal ihrem Gewicht Wasser verdünnt ist. Nach jedesmaligem Eintauchen setzt man rasch wieder einige Tropfen Kupfervitriollösung zu der Flüssigkeit.

Weit stärker und dauerhafter lässt sich das Eisen und Zink mit Hülfe von Lösungen, welche weinsaures Kupferoxyd-Kali enthalten, verkupfern, besonders wenn man nach Lüdersdorff[9]) vorher eine sehr dünne Verzinnung der Oberflächen bewirkt. Die Reinigung der frischen Gussstücke von Zink geschieht durch Bürsten mit Sand, den man mit einer gesättigten Lösung von Weinstein in Ammoniak befeuchtet hat. Um die Verzinnungsflüssigkeit darzustellen erhitzt man ein Gemenge von 1 Thl. Zinnchlorid, 2 Thln. Weinstein und 4 bis 5 Thln. Wasser auf ungefähr 75° C. Bei Anwendung von Zinnchlorür (sogenanntem

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVIII, S. 116. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 237. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 271. — [4]) Bucklin, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVIII, S. 54. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 236. — [6]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CX, S. 437. — [7]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXVIII, S. 360. — [8]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 156. — [9]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 129 u. 213.

Zinnsalz) erhält man graue Ablagerungen. Die Chloridlösung benutzt man, um feinkörnigen Sand damit zu befeuchten und mit einer Bürste den Brei auf den Zinkgegenständen aufzutragen und zu verreiben bis eine glatte glänzende Oberfläche erlangt ist. Gegenstände von Kupfer, Messing, Eisen oder Blei verzinnen sich auf diese Weise nicht gut; ersetzt man aber einen Theil des Sandes durch Zinkfeile oder Zinkpulver, so werden auch sie rasch verzinnt. Die Verkupferungsflüssigkeit stellt man dar durch Erwärmen von 24 Thln. Wasser bis zu 75°C., dem man 12 Thle. Weinstein und 1 Thl. kohlensaures Kupferoxyd zugesetzt hat. Wenn das Entweichen der Kohlensäure beendigt ist, fügt man der jetzt erhaltenen Flüssigkeit so lange Kreide hinzu, als noch Aufbrausen erfolgt, wozu ungefähr $3\frac{1}{2}$ Thle. Kreide erforderlich sein werden. Man lässt den Niederschlag absetzen und wascht denselben mit so viel Wasser aus, dass 48 Thle. Lösung erhalten werden. In diese kann man die zu verkupfernden Gegenstände einlegen oder besser mit Hülfe von Sand oder von Sand und Zinkfeile wie oben beschrieben mit einer dünnen Kupferschicht überziehen. Sobald freilich alle Stellen mit Kupfer belegt sind, hört die Wirkung des Zinkes auf und der Kupferabsatz verstärkt sich nicht mehr.

Setzt man der Flüssigkeit drei bis zehn Procent Salmiak zu, so erhält man einen mehr oder minder rothen Messingüberzug. Zu diesem Zweck lässt sich eine Lösung von 1 Thl. kohlensaurem Kupferoxyd in 10 Thln. einer gesättigten Salmiaklösung, die man mit Sand und Kreide vermischt, sehr gut zum Anreiben benutzen. Setzt man ebensoviel neutrales weinsaures Kali zu, so erhält man einen schönen Tombackton bei weniger Kalisalz mehr Messingfarbe.

Auf galvanischem Wege verkupfert man Eisen und Zink mit Lösungen von Kupfer in Cyankalium (s. Bd. III, S. 314), oder indem man kohlensaures Kupferoxydhydrat in Weinstein löst und mit überschüssigem kohlensauren Kali versetzt, oder kohlensaures Kupferoxydhydrat in schwefligsaurem Natron löst [1]). Sind auf solche Weise die Gegenstände vollständig mit Kupfer überzogen, so kann man, wenn der Niederschlag dicker werden soll, nachdem man sie gut abgewaschen hat, eine mit etwas Schwefelsäure versetzte gesättigte Kupfervitriollösung anwenden; diese Lösung ist viel billiger und giebt bei schwächerem galvanischen Strom in derselben Zeit viel dickere Ablagerungen. Nur muss man Sorge tragen, die Gegenstände erst einzutauchen, wenn sie bereits leitend mit dem Zinkpol der Batterie verbunden sind.

Oudry in Auteuil bei Paris überzieht grosse gusseiserne Gegenstände, Gascandelaber, grosse Schalen für Springbrunnen u. dergl. mit einer sehr dicken Kupferschicht auf galvanischem Wege, indem er diese Gegenstände zuerst durch Oelanstriche mit einem Nichtleiter überzieht, dann die Oberfläche mittelst Graphit leitend macht, und darauf auf galvanischem Wege verkupfert. Er spart hierdurch die Anwendung alkalischer Kupferlösungen.

Statt Kupfer kann man auch Blei oder Zinn aus alkalischer Lösung auf die eisernen und aus Zink bestehenden Gegenstände galvanisch fällen und dann mit Kupfervitriol den starken Kupferüberzug ablagern [2]).

[1]) Jacobi, Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIV, S. 244. — Elsner u. Philipp, ebend. Bd. XCV, S. 447. — Elsner, Bd. XCVII, S. 429. — [2]) Blackwich u. Norris,

Man hat auch empfohlen, Buchdruckerlettern mit einem dünnen Ueberzug von Kupfer zu versehen [1]) und behauptet, dass sie sich besser druckten und länger dauerten, die Erfahrung hat sich aber dagegen erklären müssen.

Um Messing und Argentan emailliren (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 755) zu können, überzieht man dieselben mit einer dünnen Schicht Kupfer auf galvanischem Wege. *V.*

Vermiculit aus Vermont in Nordamerika enthält nach Thomson [2]) 49,08 Kieselsäure, 7,28 Thonerde, 16,96 Magnesia, 16,12 Eisenoxydul, 10,27 Wasser und gleicht schuppigem Talk, hat aber die Eigenschaft vor dem Löthrohre ausserordentlich stark wurmartig aufzuschwellen, bevor es schmilzt. Ein eben so genanntes Mineral von Milbury in Massachusetts ergab nach Crossley [3]) 35,74 Kieselsäure, 16,42 Thonerde, 27,44 Magnesia, 10,02 Eisenoxydul, 10,30 Wasser und steht dem Chlorit nahe, während G. J. Brush [4]) ein von W. Jefferis nahe bei dem Fundorte des Klinochlor von Westchester in Pennsylvanien gefundenes phyllitisches Mineral analysirte, welches 37,10 Kieselsäure, 17,57 Thonerde, 10,54 Eisenoxyd, 1,26 Eisenoxydul, 0,56 Kalk, 19,65 Magnesia, 0,43 Kali, Spuren von Natron und 13,76 Wasser ergab. Dasselbe findet sich in grossen bis 6 Zoll breiten und 1 Zoll dicken sechsseitig tafelartigen Krystallen von gelber bis brauner Farbe, ist vollkommen basisch spaltbar, optisch zweiachsig, mehr oder weniger durchscheinend und hat die Härte = 2,0, das specif. Gewicht = 2,30. Dieses im Aussehen vom Vermiculit Thomson's sehr verschiedene Mineral hat auch wie derselbe die Eigenschaft, sich vor dem Löthrohre ausserordentlich stark aufzublättern bevor es schmilzt. Hiernach bleibt es noch zweifelhaft, weil die Analysen nicht übereinstimmen, wie der Vermiculit zusammengesetzt sei, und welches Mineral mit Recht diesen Namen führen soll, wenn auch eine gewisse Verwandtschaft nicht zu verkennen ist. Das verschiedene Vorkommen in schuppigen Aggregaten und in grossen Krystallblättern würde kein Widerspruch sein, weil dieses bei anderen Phylliten auch beobachtet wird. *K.*

Vermillon, syn. Zinnober, s. unter Quecksilbersulfuret (Bd. VI, S. 793).

Vermodern heisst die unvollständige Verwesung organischer Körper bei beschränktem Luftzutritt und bei Gegenwart von Feuchtigkeit, bei welcher sich sogenannte Modersubstanzen bilden (s. unter Humus Bd. III, S. 923).

Vermontit ist eine von den fünf Arten (Giftkies, Mispickel, Vermontit, Dalarnit und Akontit), in welche A. Breithaupt wegen Winkeldifferenzen der Krystalle den Arsenikkies trennte.

Vernickeln. Nach Böttger [5]) ist das geeignetste Salz zur galvanischen Ablagerung des Nickels das schwefelsaure Nickeloxydul-

Dingl. polyt. Journ. Bd. CXV, S. 413. — Sorin, ebendas. Bd. CXL, S. 206; Bd. CXLIV, S. 37. — Bacco, Bd. CLIV, S. 157; auch Gourlier, Bd. CL, S. 77. — [1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 320 u. Bd. CXVIII, S. 118. — [2]) Dessen Outl. of Min. T. I, p. 373. — [3]) Dana's System of Min. p. 291. — [4]) Americ. Journ. of Sc. T. XXXI, p. 369. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XC S. 366.

Ammoniak (Bd. VII, S. 551). Zur Bereitung der Lösung genügt es das unreine im Handel vorkommende Nickelmetall in Salpetersäure zu lösen, einige Zeit Schwefelwasserstoff durch die Lösung zu leiten, um Kupfer und Arsen zu fällen, aus der klaren Flüssigkeit durch kohlensaures Natron kohlensaures Nickeloxydul zu fällen und dieses nach gutem Auswaschen in verdünnter Schwefelsäure zu lösen und krystallisiren zu lassen. Die festen gepulverten Krystalle löst man in Ammoniak und erhält eine zu dem Zweck sehr taugliche schön blaue Lösung.

Nach Becquerel[1]) braucht man nur der Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul etwas Ammoniak zuzusetzen und in dem Maasse als während des Processes die Lösung sauer wird, dieselbe durch Nickeloxydul zu sättigen, um Nickelblättchen niederschlagen zu können. Mit Kobalt gelingt der Versuch ebenso.

Das Vernickeln wird in neuester Zeit statt des Verstählens von Kupferplatten angewendet. Der Nickelüberzug ist fast eben so hart wie der von Eisen, leichter und sicherer zu gewinnen, bequemer vor Oxydation beim Abwaschen zu hüten u. s. f., so dass man ihm in vieler Beziehung den Vorzug einräumen muss. Aber er ist, wenn etwa beschädigt, schwieriger ohne Verletzung der Kupferplatte zu beseitigen, da er sich bedeutend schwieriger in verdünnter Schwefelsäure als die Verstählung löst. *V.*

Vernonia. Der Samen von *V. anthelminthica* kommt unter dem Namen Calageri in den Handel (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 654).

Veronesererde, Veronesergrün, syn. **Grünerde** (s. Bd. III, S. 709).

Veronesergelb, syn. **Turner's Gelb**, s. **Dreifach-basisches Chlorblei** (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 51).

Verplatiniren. Das Ueberziehen von Metallflächen mit einer zusammenhängenden blanken Schicht von Platin mit Hülfe des galvanischen Stroms gelingt schwieriger, als gleiche Ueberzüge von Silber, Gold u. s. w. herzustellen. Wenn man jedoch Platinsalmiak in heissem Wasser löst und so viel Ammoniak zusetzt, dass die Flüssigkeit danach riecht, so erhält man bei Anwendung eines schwachen galvanischen Stromes ein genügendes Resultat. Man muss freilich die Flüssigkeit erneuern, noch ehe alles Platin ausgefällt ist, was bei dem geringen Metallgehalt derselben lästig ist, und dafür sorgen, dass stets freies Ammoniak zugegen ist[2]). Wenn 1 Thl. Platin in Chlorplatin verwandelt in Wasser gelöst mit 1 Thl. Aetzkali in Wasser gelöst, gefällt, der Niederschlag mit 2 Thln. in Wasser gelöster Oxalsäure bis zu erfolgter Lösung gekocht, mit 3 Thln. in Wasser gelöstem Aetzkali vermischt wird, erhält man ebenfalls eine zum Platiniren geeignete Lösung [3]). — Eine noch empfehlenswerthere Vorschrift scheint folgende zu sein: 4 Thle. pyrophosphorsaures Natron in 16 Thln. Wasser gelöst und versetzt mit einer Mischung, die entsteht, wenn 1 Thl. trockenes Platinchlorid in 4 Thln. Wasser gelöst mit 2 Thln. phosphor-

[1]) Compt. rend. T. LV, p. 18; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 373.

[2]) Fehling, Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVIII, S. 359. — Böttger, ebendas. Bd. XC, S. 367. — [3]) Jewreinoff, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 464.

saurem Ammoniak, welches in 12 Thln. Wasser gelöst war, zusammengegossen wird. Die Mischung aller dieser Lösungen mit dem zuerst entstandenen Niederschlag lässt man unter Ersatz des verdampfenden Wassers 4 Stunden kochen, wobei Ammoniak entweicht und die Flüssigkeit sauer wird [1]).

Lösungen von Platinchlorid in Kochsalzlösung [2]) oder in Salmiak [3]) geben weniger gute Resultate.

1 Thl. Platinchlorid mit 20 Thln. Kochsalz in Wasser gelöst mit etwas kaustischem Natron versetzt, dient zur Verplatinirung von Kupfer und Messing, welche man in der erwärmten Flüssigkeit in Berührung bringt (Frankenstein's Contactmethode). Durch Einlegen der Metalle in eine auf 75° C. erwärmte Lösung von 1 Thl. Platinsalmiak in 64 Thln. Wasser und Putzen mit Kreide werden sie ebenfalls von niedergeschlagenem Platin weiss. Auch durch Anreiben kann man die genannten Metalle verplatiniren, wenn man gleiche Theile Platinsalmiak und Weinstein mit einem Korkpfropfen aufreibt. Stahl und Eisen lassen sich schwach verplatiniren, wenn man sie in eine lange gekochte alkoholische Lösung von Platinchlorid taucht. Mit einer solchen Lösung lässt sich Glas durch Erhitzen platiniren (s. Aetherplatinchlorid 2. Aufl. Bd. I, S. 231).

Um Silber- oder Platinplatten mit einem anhaftenden Ueberzuge von Platinschwarz zu überziehen, wie man solche in der von Smee angegebenen Zusammenstellung galvanischer Batterien benutzt, macht man die Platten durch Reiben mit Smirgelpapier rauh und stellt sie in ein Glas, welches einen Thoncylinder mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt enthält, in dem amalgamirtes Zinkblech steht. Das Glas ist angefüllt mit verdünnter Schwefelsäure, die man durch Zusatz von Platinchlorid dunkel weingelb gefärbt hat. Sowie man die Platte mit dem Zink metallisch verbindet, schlägt sich Platinschwarz darauf nieder [4]) und haftet ziemlich fest darauf. *V.*

Verprasseln, syn. **Verknistern**.

Verpuffen, syn. **Detonation** (s. 2. Aufl., Bd. II, 3, S. 417). Der Ausdruck „Verpuffen" wird häufig auch von dem beim raschen Erhitzen eines Gemenges eines brennbaren Körpers mit sauerstoffreichen Salzen eintretenden Verbrennen gebraucht, z. B. ein Gemenge von Schwefelantimon mit Salpeter wird verpufft; Schiesspulver oder ein Gemenge von chlorsaurem Kali mit Kohle und Schwefel verpufft beim Entzünden u. s. w.

Verquicken, syn. **Amalgamiren**, s. **Amalgamation** 2. Aufl. Bd. I, S. 654.

Verschlucken. Von Gasen durch starre oder flüssige Körper (s. Absorption 2. Aufl. Bd. I, S. 19).

Verseifen. Die Zerlegung der Fette unter Bildung von Fettsäuren überhaupt sei es durch Einwirkung von Alkalien von Säuren oder

[1]) Böttger, Roseleur's verbesserte Vorschrift, Bd. CXXXVIII, S. 318.
[2]) Landois, ebendas. Bd. CXLII, S. 157.
[3]) Wildt, ebendas. Bd. CLIII, S. 238; alte Vorschrift von Petzholdt.
[4]) Böttger, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 157.

von Wasser bei hoher Temperatur oder auf irgend andere Weise; im engeren Sinne wird so die Zerlegung der Fette durch alkalische Basen bezeichnet, welche erfolgt unter Bildung von Seifen (s. d. Art. Bd. VII, S. 748).

Versilbern (s. Art. Silber Bd. VIII, S. 898 und Art. Galvanoplastik Bd. III, S. 310, Art. Thonwaaren Bd. VIII, S. 787). Es ist nur Weniges noch hinzuzufügen; die mechanische Versilberung und die Feuerversilberung werden ähnlich wie die Vergoldungen ausgeführt.

In neuester Zeit hat Martin[1]) die Anwendung von Rohrzucker, welcher durch Kochen mit Salpetersäure in sogenannten Invertzucker umgewandelt ist, zur Abscheidung des Silbers aus alkalischer Lösung in Spiegelform auf Glas empfohlen und es gelingt dies Verfahren leicht, wenn man genau nach seiner Vorschrift verfährt:

Man bereitet sich folgende Lösungen: 1. 10 Grm. Silber in 100 C.C. destillirtem Wasser, 2. 20 Grm. reines Aetznatron in 500 C.C. Wasser, 3. 25 Grm. Rohrzucker in 200 C.C. destillirtem Wasser werden mit 1 C.C. Salpetersäure versetzt und 20 Minuten lang gekocht, nach dem Abkühlen 50 C.C. Alkohol von 90⁰ Vol.-Proc. und soviel destillirtes Wasser zugesetzt, dass man 500 C.C. Flüssigkeit erhält.

Endlich bedarf man noch reines Aetzammoniak von 0,984 specif. Gewicht = 3,5 Proc. Ammoniakgehalt. Man giesst nun zu 12 C.C. der obigen Silberlösung 8 C.C. der Ammoniakflüssigkeit, dann 20 C.C. Natronlösung und fügt destillirtes Wasser zu um 100 C.C. Lösung zu erhalten.

Waren die Verhältnisse gut beobachtet so bleibt die Flüssigkeit klar, der erste zugesetzte Tropfen Silberlösung aber muss einen Niederschlag erzeugen. Die Mischung lässt man 24 Stunden stehen bevor man sie verwendet.

Das Glas, welches man versilbern will, putzt man mit Salpetersäure von 36⁰ B. und einem Baumwollbäuschchen, spült mit Wasser und legt es in die Versilberungsflüssigkeit, welche man aus obiger Mischung unter Zusatz von $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ Vol. der Zuckerlösung darstellt.

Die Flüssigkeit färbt sich unter dem Einfluss des zerstreuten Lichtes erst gelb, bald braun und in 2 bis 5 Minuten erscheint die ganze Glasfläche mit Silber belegt. In 10 bis 15 Minuten hat die Silberschicht genügende Dicke erlangt; man spült gut mit Wasser ab, lässt dies abtropfen und an der Luft trocknen.

Die Silberfläche erscheint zwar polirt aber wie mit einem leichten weissen Schleier überzogen, fährt man nun mit einem Ballen von Gemsleder darüber hin, worauf man etwas feinstes Polirroth gestreut hat, so verschwindet der Schleier und das Silber bildet einen tadellosen Spiegel.

Becquerel[2]) hat gezeigt, dass man auch aus neutralen salpetersauren Silberoxydlösungen das Metall in cohärenter Form auf elektrolytischem Wege niederschlagen kann. Es müssen nur sehr schwache elektrische Ströme benutzt werden und die Lösung sehr concentrirt sein.

[1]) Compt. rend. T. LVI, p. 1044; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIX, S. 143.
[2]) Compt. rend. T. LV, p. 18; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 373.

H. Vogel[1]) hat Poggendorff's[2]) und G. Rose's[3]) Angaben über die krystallinischen Ausscheidungen von Silber aus seinen Lösungen bestätigt und gezeigt, dass das schwarze Pulver, welches neben der Ablagerung als Spiegel bei der Glasversilberung sich bildet, selbst krystallinisch ist und eine geringe Menge organischer Substanz eingeschlossen enthält, die man durch Lösungsmittel nicht ausziehen kann, dass aber auch die Silberspiegel aus krystallinischen Ablagerungen bestehen, was er dadurch bewiesen glaubt, dass, wenn man den Spiegelbeleg durch Drücken zerreibt, an den entstehenden Rissen sich ein zackiger häufig durch Linien, welche sich in Winkeln von 90° und 120° scheiden, begrenzter Rand zeigt. Er meint ferner, die Silberspiegel seien Ablagerungen, entstanden durch unmittelbare und vollständige Reduction des Oxydes zu Metall, was bei Vorhandensein von wenig Ammoniak und Abwesenheit von Chlor am besten gelinge, während bei Gegenwart von viel Ammoniak und Chlor die Reduction erschwert sei, erst nur Reduction zu Oxydul stattfinde, welches dann bei Gegenwart von Ammoniak sich in auflösliches Oxyd und niederfallendes körniges Metallpulver zerlegt.

H. Müller[4]) theilt mit, dass bei galvanischen Versilberungen, um dieselben dem Anlaufen weniger unterworfen zu machen, nicht selten ein dünner Ueberzug von Palladium auf galvanischem Wege gegeben werde.

Die sogenannten Autogene-Versilberung Girard's[5]), sowie Delma's[6]) Versilberung des Gusseisens werden so ausgeführt, dass Ersterer die Gegenstände galvanisch versilbert, Letzterer das Eisen galvanisch verkupfert und entweder die ganzen Flächen oder nur die der Reibung am meisten ausgesetzten Stellen mit 10 bis 15 Lagen von Blattsilber auf die im Art. Vergoldung näher beschriebene Weise belegt.

Ueber Verbesserungen und Anwendungen des Liebig'schen[7]) Verfahrens bei der Herstellung von Silberspiegeln auf Glas, sowie über Petitjean's Verfahren nach Levol[8]) und eine Vereinfachung desselben nach Weber[9]) und über die Benutzung von Gerbsäure zu demselben Zweck nach Unger[10]) sind Mittheilungen gegeben. Cimeg[11]) wäscht die geputzte Glasplatte mit einer Lösung von 1 Thl. neutralem weinsauren Natron-Kali, versetzt Ammoniak so lange mit einer Lösung von salpetersaurem Silber, bis ein bleibender brauner Niederschlag zu entstehen anfängt, fügt auf je 20 Grm. des Silbersalzes 14 Grm. neutrales weinsaures Natron-Kali hinzu und verdünnt die Lösung bis zu 600 Grm. Die Flüssigkeit, zur Versilberung von $2^3/_4$ Quadratmeter ausreichend, beginnt nach etwa 2 Minuten trübe zu werden. Man begiesst die in geneigter Stellung gehaltene Glasplatte vom oberen Rande aus sofort der Art, dass die Flüssigkeit gleichmässig herabrinnt, legt

1) Monatsber. d. Berl. Akad. 1862, S. 289; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVII, S. 123. — 2) Annal. der Phys. v. Poggendorff, Bd. LXXV, S. 337. — 3) Ebendas. Bd. LXXV, S. 340, auch Bd. CI, S. 321. — 4) Wagner's Jahresb. der chem. Techn. 1862, S. 149. — 5) Wagner's Jahresb. der chem. Techn. 1858, S. 61. — 6) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 464. — 7) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 205. — 8) Bullet. de la soc. d'encour. 1860, p. 257; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 202. — 9) Verhandl. zur Bes. d. Gewerbefleisses in Preussen 1860, S. 62; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 78. — 10) Chemical News 1860; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 78. — 11) Lond. journ. of arts. 1861, p. 340; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 236.

dann die Platte sogleich horizontal in die Flüssigkeit. Nach 10 Minuten ist sie bereits ganz mit Silber belegt, nach 30 Minuten hat sich etwa 2 Grm. Silber pro $2^3/_4$ Quadratmeter abgelagert, was für die meisten Zwecke genügend ist; aus der abgegossenen Flüssigkeit gewinnt man das Silber durch Fällung wieder. Man kann die Silberschicht nicht nur abheben, wenn man auf galvanischem Wege eine dicke Kupferschicht (s. Bd. VII, S. 902) darauf ablagert, sondern auch dieselbe auf Papier und Gewebe übertragen, wenn man die Rückseite mit einer Lösung von 1 Thl. Schellack in 6 bis 10 Thln. Holzgeist überzieht nach dem Trocknen eine Lösung von 1 Thl. Leim in 6 bis 10 Thln. Wasser darauf giesst, nachdem dieselbe gallertartig geworden, das Papier auflegt, auspresst, trocknen lässt und endlich das Papier abzieht. Die Silberschicht bleibt daran haften.

Dieselbe Flüssigkeit soll auch zum Leitendmachen der Formen für die Galvanoplastik mit Vortheil benutzt werden.

Chaudron's Argyrolithe [1]) ist ein dünner Silberüberzug auf Metallen, nicht von Silicium, Molybdän oder Wolfram, wie er fälschlich angab.

Zur Unterscheidung von echter und unechter Versilberung werden verschiedene Methoden empfohlen. Der Strich auf dem Probierstein (s. d. Art. Abtreiben Bd. I, 1, S. 52), Lösen desselben in einem Tropfen Salpetersäure und Versetzen mit etwas Kochsalzlösung lässt bei einiger Uebung auch schwache Versilberungen erkennen. In den österreichischen Steuerämtern [2]) pflegt man mit einer frischen Lösung von Schwefelleber die Fläche zu betupfen und nach kurzer Zeit abzuwischen. Silber erhält einen schwarzen oder braunen Fleck. Quecksilber verhält sich leider ähnlich, war aber Zinn oder Zink zur unechten Versilberung benutzt, so werden diese wenig verändert, jedenfalls nicht schwarz.

Weit besser ist die Probe mit Salpetersäure in der chromsaures Kali [3]) gelöst worden ist, indem man auf gepulvertes saures chromsaures Kali das gleiche Gewicht Salpetersäure von 1,2 bis 1,25 specif. Gewicht giesst, mehre Stunden unter öfterem Umrühren stehen lässt und dann die Lösung abgiesst. Hiermit bestreicht man die zu probirende Fläche und spült sogleich mit Wasser ab. Auf Silber bleibt ein intensivrother Fleck. Auf Neusilber färbt sich die Flüssigkeit braun, es bleibt aber kein rother Fleck. Auf Britanniametall entsteht ein schwarzer Fleck, Zink wird stark geätzt, spült sich aber ganz rein. Auf Platin zeigt sich keine Wirkung; auf Blei bildet sich Chromgelb, welches zum Theil als gelber Fleck haftet. Zinn wird stark angegriffen, die Probeflüssigkeit bräunlich, Wasser schlägt daraus gelbes Pulver nieder. Auf Wismuth entsteht ein gelber Beschlag, auf Antimon nicht. Quecksilber giebt einen rothbraunen Niederschlag, der sich beim Uebergiessen mit Wasser wegspült und nicht mit dem Silberniederschlage verwechselt werden kann.

Stölzel [4]) hat eine vortreffliche Methode angegeben, um von versilberten oder plattirten Gegenständen das Silber abzulösen. Wenn

[1]) Balard, Compt. rend. 1855; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 155. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 449. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 294; Bd. CLIV, S. 394; Bd. CL, S. 431. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 51.

mit Silber überzogene kupferne Gegenstände in ganz concentrirte Salpetersäure von 1,5 specifischem Gewicht getaucht werden, so löst sich nur das Silber, das Kupfer wird nicht angegriffen; aber wenn die Säure nur etwas schwächer selbst von 1,47 specifischem Gewicht ist, löst sie beide Metalle auf; versetzt man solche Säure und auch noch verdünntere mit ihrem mehrfachen Gewicht englischer Schwefelsäure und erwärmt auf 100° C. so löst sich fast nur Silber. Stölzel schreibt vor, englische Schwefelsäure mit 5 Proc. Natronsalpeter in gusseisernen Gefässen zu versetzen, auf 100° C. zu erhitzen, die silberüberzogenen Kupferschnitzel in ein siebartiges Gefäss von Eisenblech gelegt, einzutauchen. In wenig Minuten sind selbst stark plattirte Bleche entsilbert. Man wascht zuerst in Schwefelsäure ab, die man später zum Entsilberungsbad brauchen will, dann in reinem Wasser. Wenn die salpeterhaltige Schwefelsäure so viel Silber gelöst hat, dass sie beim Erkalten zu einem krystallinischen Brei erstarrt, muss sie erneuert werden.

Um daraus das Silber zu gewinnen, setzt man dem noch heissen Bade Kochsalz portionenweise zu, das Chlorsilber ballt sich auf diese Weise sehr fest zusammen. Man entleert dann das Gemisch in ein grosses Gefäss mit Wasser und wascht das abgesetzte Chlorsilber aus, trocknet und reducirt es. Von 100 Pfd. plattirter Blechschnitzel wurden $98^1/_4$ Pfd. silberfreie Kupferschnitzel gewonnen, 1 Pfd. $6^1/_2$ Loth feines Silber und $8^1/_2$ Loth Kupfer waren gelöst worden. *V.*

Verstählen. Böttger[1]) fand, dass man aus einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydulammoniak oder Ammoniumeisenchlorür oder am besten mit einer Lösung, welche 2 Thle. Eisenvitriol und 1 Thl. Salmiak enthält sowohl mittelst der galvanischen Batterie, wie durch Berührung mit einem Zinkstäbchen Eisen in cohärenter Form niederschlagen und Platten von beliebiger Stärke herstellen kann. So lange der Ueberzug dünn ist, haftet er sehr fest auf der metallischen Unterlage, so dass er mit dem Polirstahl behandelt werden kann. Da das abgelagerte Eisen sehr spröde ist, so springt es in dickerer Schicht leicht ab, zerbricht dadei meistens in kleine Stücke. Das Eisen erscheint mit fast silberweisser Fläche, in dünnen Lagen auf polirten Kupferplatten fest anhaftend spiegelblank.

Diese Beobachtungen hat Jacquin benutzt, um gestochene Kupferplatten mit einem dünnen Ueberzug von Eisen zu versehen, der die Operationen beim Drucken sehr lange aushält, ohne sich abzunutzen, und ist dies endlich an einzelnen Stellen der Fall, so löst man den ganzen Eisenüberzug durch Eintauchen der Platte in verdünnte Schwefelsäure und überzieht sie aufs Neue mit Eisen.

Das Verfahren hierbei ist folgendes: Man löst entweder nach Ryhiner[2]) 1 Thl. Salmiak in 5 Thln. Wasser und taucht in diese Lösung zwei Elektroden von Schmiedeisen, welche mit einer kräftigen Batterie von 3 bis 4 Elementen verbunden sind. In drei bis vier Stunden ist die Lösung mit Eisen gesättigt, den gleichzeitig sich bildenden

[1]) Beitr. zur Phys. u. Chem. von Böttger 1846, Bd. III, S. 17; aus Pogg. An., Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 296; auch Boch. Bull. de la soc. d'encour. 1846, p. 96; Dingl. polyt. Journ. Bd. C, S. 75. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CX, S. 422; auch Joubert, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 446 und Berthold, Würtemb. Gew.-Bl. 1861. S. 396; Polyt. Centralbl. 1861, S. 1593.

Niederschlag lässt man absetzen. Oder man löst nach Meidinger[1]) 2 Thle. Eisenvitriol und 1 Thl. Salmiak in 8 Thln. Wasser und kocht die Lösung dann in einem Glaskolben mit eisernen Nägeln oder lässt dieselben auch nur kalt in einer verkorkten Flasche längere Zeit mit der Flüssigkeit in Berührung. Die Lösung giebt man in ein hohes etwa 2 Zoll breites Gefäss, senkt eine Platte von Eisenblech, welche mit dem Kupferpol einer Daniel'schen Batterie verbunden ist, ein und verbindet mit dem Zinkpol die zu überziehende Kupferplatte, die erst mit Aetzlauge, dann mit verdünnter Schwefelsäure, zuletzt mit viel Wasser gewaschen worden ist. Man muss dieselbe sofort in die Eisenlösung bringen, ohne sie zu trocknen. Wenn die Platten des galvanischen Elementes ungefähr dieselbe Grösse wie die zu überziehende Kupfertafel haben, genügt ein Element. Ist sie viel grösser, wird man zwei bis drei Elemente anwenden müssen. Innerhalb 5 bis 15 Minuten entsteht ein genügend starker spiegelblanker silberweisser sehr harter Eisenüberzug. Bei sehr tiefgestochenen Kupferplatten besteht häufig eine grosse Schwierigkeit darin, in den Tiefen, trotz sorgfältigster Reinigung, das Eisen fest haftend zu erhalten und selbst in Anstalten, die sich mit dieser Operation fortwährend beschäftigen, ist es nicht selten, dass dieser Fehler bei einzelnen Platten sich nach kurzer Benutzung zum Druck zeigt; sie müssen dann sofort neu verstählt werden. Während der Einwirkung des galvanischen Stromes, der so stark sein muss, dass sich an dem Eisen fortwährend etwas grüne Flocken ansetzen, an der Kupferplatte eben Gasblasen zeigen, muss die zu überziehende Platte fortwährend geschüttelt werden, sonst bilden sich leicht Streifen und matte Stellen. So wie man die Platte aus der Lösung nimmt, muss man sie in viel Wasser spülen, dann in dünner Sodalauge, wieder in Wasser abwaschen, trocken wischen und mit einem mit Oel befeuchteten Lappen überfahren.

Ein Verfahren, welches ebenfalls sehr schöne glatte und harte Eisenüberzüge bei Anwendung von 3 bis 4 Daniel'schen Plattenpaaren mit ziemlich dichten Thoncylindern liefert, besteht darin, dass man 2 Grm. Eisenvitriol in 50 Grm. Wasser löst und mit einer Lösung von 10 Grm. neutralem weinsauren Kali-Natron in 150 Grm. Wasser vermischt, hierauf etwa 20 Grm. Salmiakgeist zusetzt. In diese Lösung, welche man vor Luftzutritt nicht zu schützen braucht, taucht man die zu verstählende mit dem Zink der Batterie verbundene Kupferplatte und das gleich grosse mit dem Kupferpol verbundene Eisenblech. Die Operation geht so am schnellsten, es scheidet sich aber bei längerem Gebrauch Eisenoxyduloxyd allmälig aus, welches leicht Fehlstellen in dem Eisenüberzug und Bildung von pulverförmigem Eisenabsatz auf der Kupferplatte bewirkt. Man hat dies nicht zu fürchten, wenn man einen Thoncylinder in die alkalische weinsaure Eisenlösung stellt, diesen mit 20fach verdünnter Schwefelsäure füllt und einen amalgamirten Zinkcylinder oder ein Eisenblech hineinstellt welche mit dem Kupferpol verbunden werden. Bei Verstählung grosser Kupferplatten müsste man viele Thoncylinder anwenden. Es ist dann bequemer ein flaches Holzkästchen von denselben Dimensionen wie die Kupferplatte, dessen eine grosse Seite aus Pergamentpapier gebildet ist in die Eisenlösung zu stellen, mit verdünnter Schwefelsäure oder auch mit Kochsalzlösung

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 359.

zu füllen und in dieses das mit dem Kupferpol verbundene Eisenblech zu tauchen (Varrentrapp).

So lange der Niederschlag dünn ist, sieht er spiegelblank und weiss aus, wenn man ihn dicker werden lässt, matt und grau. Ein gut gelungener Eisenüberzug hält bis zu 20000 Abdrücke aus, ehe er erneuert werden muss, und liefert sehr gute Abdrücke. Dass die dünne Eisenschicht so lange der Operation des Abwischens der Farbe widersteht, ist gewiss zum Theil ihrer Härte zuzuschreiben, es möchte aber auch nicht zu übersehen sein, dass Eisen mit gekochtem Leinöl bestrichen gar nicht oxydirt, dagegen wenn man eine Kupferplatte mit Leinöl überfährt, dann dasselbe abwischt, in der Asche des Papiers, welches zum Abwischen gedient hat, fast jedesmal Kupfer nachgewiesen werden kann, weil mit gekochtem Leinöl bestrichenes Kupfer ausserordentlich rasch an der Luft oxydirt. Hierin ist auch wohl der Grund zu suchen, weshalb sich von Stahlplatten oder verstählten Kupferplatten weit rascher die überschüssige Farbe abwischen, also schneller drucken lässt, aber auch weshalb man von neuen Kupferplatten weichere Abdrücke als von Stahlplatten erzielt. Die Stahlplatte hat bisher die vollendete Weichheit des Kupferstiches im Druck noch nicht erreichen lassen; die verstählten Kupferplatten stehen ebenfalls in dieser Rücksicht den Originalplatten nach, was bei wirklichen Kunstwerken wohl zu bedenken ist. Für den Druck von Papiergeld oder sonst viel billige Abdrücke erfordernden Platten ist die Verstählung unschätzbar und liefert rasch sehr scharfe saubere Abdrücke.

Man hat behauptet, die Härte des galvanisch niedergeschlagenen Eisens rühre von einem Stickstoffgehalt[1]) her (vergl. Eisen 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 562), und Krämer hat geltend gemacht, dass er aus einer reinen Eisenchlorürlösung mittelst des galvanischen Stromes nur einen matt grauen weichen Ueberzug erhalten habe. Aus einer Lösung von Eisenvitriol mit mindestens dem vierfachen Gewicht neutralem weinsauren Natron-Kali und überschüssiger Kalilauge versetzt, erhält man aber ebenfalls spröde spiegelblanke Eisenüberzüge von sehr grosser Schönheit (Varrentrapp) und Stammer[2]) gewann aus reiner Eisenvitriollösung Eisen in demselben Zustande. Es müsste daher die Härte des Eisenüberzuges wohl nur in der Anordnung der kleinsten Theilchen zu suchen sein, wie denn galvanische Kupferniederschläge auch unter bestimmten Umständen sehr hart ausfallen, z. B. aus ganz neutralen Kupfervitriollösungen, während nach Zusatz von etwas Schwefelsäure geschmeidiges Kupfer abgelagert wird. *V.*

Versteinern, Versteinerungen. Die sogenannten Versteinerungen oder Petrefacten stellen im Allgemeinen Mineralsubstanzen dar, an denen man thierische und pflanzliche Gestalten wahrnimmt, und man unterscheidet wirkliche Versteinerungen von den Abdrücken und Steinkernen, je nachdem die Vorgänge stattgefunden haben, welche sich auch mit den Pseudomorphosen vergleichen lassen. Wenn nämlich thierische und pflanzliche Organismen

[1]) Krämer Chem. Centralbl. 1861, S. 273; Polyt. Centralbl. 1861, S. 826; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 440. — Meidinger Neues Jahrb. f. Pharm. Bd. XVI, S. 96; Polyt. Centralbl. 1862, S. 618 (s. d. Art. Eisen 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 562.

[2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 303.

oder deren Theile im Inneren der Erde eine allmälige Umänderung der Art erleiden, dass mineralische Substanz die thierische oder pflanzliche Substanz ersetzt, während die Gestaltsverhältnisse des Aeusseren und Inneren, die einen oder die anderen oder beide zusammen sichtbar bleiben, so nennt man solche Producte Versteinerungen oder Petrefacten. Die Art der petrificirenden Minerale ist sehr mannigfach und zum Theil ganz unabhängig von der Beschaffenheit der versteinerten Körper, wie z. B. bei den in Hornstein, Opal, Schwefelkies oder Eisenspath versteinerten Hölzern, bisweilen steht auch die Mineralsubstanz in einem gewissen Zusammenhange mit den umgewandelten versteinerten thierischen oder pflanzlichen Organismen, wie bei der Braun- und Schwarzkohle und den in Kalk umgewandelten festen Theilen verschiedener Thierreste, den Knochen und Muschelschalen. Wenn dagegen Organismen oder Theile derselben von weichen Mineralmassen umhüllt und in solche eingesenkt längere Zeit darin erhalten bleiben, die Mineralmassen aber allmälig erhärten, so entstehen dadurch Abdrücke, welche die äusseren Gestaltsverhältnisse erkennen lassen und darum, wie die Abdrücke, welche durch Ueberzüge oder Incrustation mineralischer Massen entstehen, oft zu Versteinerungen gerechnet werden, ohne solche zu sein [1]). Bei solchen Vorgängen, welche zu Abdrücken führen, kann im Laufe der Zeit der eingeschlossene organische Körper durch chemische Einflüsse verändert und fortgeführt werden, wodurch ein hohler Raum entsteht, und wenn solche hohle Räume, deren Wände den Abdruck des organischen Körpers darstellen, später wieder durch neu sich absetzende mineralische Substanz ausgefüllt werden, so entstehen Steinkerne oder Mineralmassen, welche nach Art der wirklichen Versteinerungen die organischen Körper räumlich ersetzt haben, aussen ihre Formen zeigen und dennoch keine Versteinerungen sind. Ausserdem können auch Steinkerne entstehen, wenn wie bei den Schnecken und Muscheln nach Entfernung der Thiere durch Fäulniss Mineralmassen das Innere ausfüllen und so einen wahren Abguss der inneren Formenverhältnisse geben. Hierbei ereignet es sich auch, dass während der Zeit, in welcher solche ausgefüllte Körper in Gebirgsarten ruhen, die umhüllenden organischen Reste verändert, fortgeführt oder durch andere Substanz ersetzt werden, wodurch die Steinkerne mehr oder weniger an Deutlichkeit der Formenverhältnisse gewinnen oder verlieren.

Von den Versteinerungen im weiteren oder engeren Sinne des Wortes, von den Abdrücken und Steinkernen, welche doch im Allgemeinen Mineralmassen mit organischen Formen in Verbindung zeigen, hat man auch noch die mineralisirten Körper unterschieden und den Versteinerungen angereiht. Da hierbei aber vorzüglich die substantielle Veränderung der organischen Substanz im Auge zu behalten ist, während durch die Mineralisation die Formenverhältnisse verwischt

[1]) Als versteinernde Quellen bezeichnet man solche, in welchen hineingelegte Körper Pflanzen, Thiere, Kunstproducte u. s. w. sich mit solchen Inkrustationen gleichmässig überziehen. Derartige Quellen sind die von Carlsbad, verschiedene in der Auvergne u. a.; man lässt hier solche Inkrustationen von Thieren, Vogelnester, Pflanzen und Früchten u. dergl. sich bilden. In Carlsbad hat man in neuester Zeit angefangen durch Absetzenlassen in Formen von Guttapercha Statuen, Figuren, Medaillons u. dergl. als Handelsartikel darzustellen; sehr gelungene Producte der Art waren in grosser Auswahl auf der Ausstellung zu London im Jahr 1862 (Fe.).

werden, so sind sie von den Versteinerungen zu trennen, wenn auch die Vorgänge mit einander in Verbindung stehen, wie bei der Bildung der Braunkohlen, Schwarzkohlen und des Anthracit aus vegetabilischen Körpern. *K.*

Vert de Chine, syn. Chinesisch-Grün (s. d. A. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1003).

Vert-de-gris, syn. Grünspan (s. Bd. III, S. 710).

Vertidin. Eine organische Base, die bis jetzt noch nicht isolirt ist. Sie ist nach Greville Williams[1]) in dem Theer bituminöser Schiefer in sehr geringer Menge. In den aus dem Theer durch Säuren abgeschiedenen Basen, die durch fractionirte Destillation getrennt werden, ist Vertidin in dem Theil der Basen, welche zwischen 183° u. 210°C. übergehen. Diese Base, welche noch nicht isolirt ist, soll die Eigenschaft haben, Chlorkalklösung schön grün zu färben.

Vertretung, syn. Substitution (s. Bd. VIII, S. 404).

Verwandlung, chemische, nennt man den Uebergang eines Körpers in einen andern, durch seine Reactionen oder das chemische Verhalten von dem ersteren verschiedenen. Die chemische Verwandlung ist unterschieden von der physikalischen d. i. der Abänderung einer Substanz bezüglich ihrer physikalischen nicht aber bezüglich ihrer wesentlichen chemischen Eigenschaften. Solche physikalische Verwandlungen sind z. B. die Abänderungen im Aggregatzustand; ferner die Abänderungen in physikalischen Eigenschaften, welche bei gleichbleibendem Aggregatzustand möglich sind (die Abänderung in der Härte, Elasticität u. a., welche bei dem Stahl möglich sind; die Abänderung in der specifischen Wärme, dem specifischen Gewicht u. a., welche Metalle, je nach dem sie frisch ausgeglüht oder gehämmert sind, zeigen können u. s. w.); und diesen Abänderungen stellen sich an die Seite diejenigen Verwandlungen, welche man als Uebergänge in eine andere Modification bezeichnet (das Krystallinischwerden des amorph gefällten kohlensauren Kalks z. B., den Uebergang des gelben rhombisch-krystallisirten Jodquecksilbers in rothes quadratisch-krystallisirtes). Bei diesen Umwandlungen bleibt die Substanz chemisch genommen dieselbe; eine chemische Umwandlung hingegen ist dadurch charakterisirt, dass das bei ihr Resultirende nach dem chemischen Verhalten als bestimmt und wesentlich verschieden von dem vorher Dagewesenen zu betrachten ist.

Chemische Verwandlung kann statthaben, ohne dass die Art und das Mengenverhältniss der zu einer Verbindung zusammengetretenen Elemente verändert würde. Man spricht dann wohl von chemischer Verwandlung ohne Aenderung der Zusammensetzung; dieser Ausdruck wäre indessen nur dann richtig, wenn die Zusammensetzung lediglich die Art und das Mengenverhältniss der Elemente in einer Verbindung, nicht aber auch die Anzahl der zu einem Atom der Verbindung vereinigten elementaren Atome und die Gruppirung der letzteren zu näheren Bestandtheilen des Atoms der Verbindung in sich schlösse. Aber Ver-

[1]) Chem. soc. Quart. Journ. T. VII, p. 97; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 468.

änderungen in einer oder der anderen der letzteren Beziehungen gehen wohl immer bei sogenannten chemischen Verwandlungen ohne Aenderung der Zusammensetzung vor sich: Abänderung in der Anzahl der zu einem zusammengesetzten Atom vereinigten elementaren Atome (bei der Umwandlung von gasförmigem Chlorcyan C_2NCl zu festem Chlorcyan $C_6N_3Cl_3$ z. B.) oder in der Anordnung der elementaren Atome zu nähern Bestandtheilen (bei der Umwandlung des basisch-schwefligsauren Quecksilberoxyds $2HgO.SO_2$ zu schwefelsaurem Quecksilberoxydul $Hg_2O.SO_3$ oder des cyansauren Ammoniumoxyds $NH_4O.C_2NO$ zu Harnstoff $C_2(NH_2)_2O_2$ z. B.). Man bezeichnet Verwandlungen der letzteren Art gewöhnlich als metamere Umlagerungen, Verwandlungen der ersteren und der letzteren Art oft als moleculare Umlagerungen.

Weit gewöhnlicher sind chemische Verwandlungen, bei welchen in der Beziehung, ob und wie, nach Art und Mengenverhältniss, elementare Atome zu einer Verbindung vereinigt sind, Abänderung eintritt. In dieser Hinsicht unterscheidet man namentlich Verwandlungen durch Bildung von Verbindungen und Verwandlungen durch Zersetzung. — Bei der Verwandlung durch Bildung einer Verbindung tritt eine Substanz mit einer andern unter Entstehung eines neuen gleichartigen Ganzen zusammen (H mit Cl oder O zu HCl oder zu HO; C_4H_4 mit Cl_2 zu $C_4H_4Cl_2$ u. s. w.). — Bei einer Zersetzung geht, was bisher zu einer Verbindung vereinigt war, aus einander, so dass es nun in Form mehrerer ungleichartiger Körper vorhanden ist. Man unterscheidet wohl hierbei das, was in der zersetzten Verbindung enthalten war und nach der Zersetzung ohne in neue Verbindung eingegangen zu sein sich vorfindet, als Educt von einem Product d. i. einer durch Vereinigung von Etwas, was in einer der Zersetzung unterlegenen Verbindung enthalten war, mit etwas Anderem neu entstandenen Verbindung; man lässt übrigens auch oft den Ausdruck „Zersetzungsproducte" auf Alles was bei einer Zersetzung resultirt — einerlei ob eigentlich Zersetzungsproducte oder Educte — gehen. Hält man die eben gemachte Unterscheidung fest, so definiren sich sogenannte Spaltungen oder das Zerfallen von Verbindungen als Zersetzungen, bei welchen nur Educte auftreten; solche werden gewöhnlich hervorgebracht durch Einwirkung von Imponderabilien (der Elektricität auf HO, wo dieses zu H und O sich spaltet; der Wärme auf HgO, wo dieses zu Hg und O zerfällt; des Lichtes auf AuO_3, wo dieses sich zu Au und $3O$ zersetzt u. s. w.), oder bei Einwirkung wägbarer Körper durch die mechanische Action derselben (des Schlages oder der Friction z. B. auf sogenannten Jodstickstoff, Knallsilber u. a.); seltener durch Einwirkung wägbarer Körper in der Art, dass die letzteren dabei keine chemische Veränderung erleiden und doch ihre chemische Natur, und nicht etwa bloss ihre physikalischen Eigenschaften, als wesentlich den Vorgang bedingend erscheint (hierher gehören sogenannte Zersetzungen durch Flächenwirkung, wie die Trennung gelöster Substanzen von dem Lösungsmittel durch poröse Kohle; hierher die sogenannten Zersetzungen durch Katalyse oder Contactsubstanzen, wie die des Wasserstoffsuperoxyds durch gewisse Metalle und Metalloxyde oder die des chlorsauren Kalis bei relativ niederer Temperatur durch Kupferoxyd oder Mangansuperoxyd). In bei weitem den meisten Fällen findet bei Zersetzungen unter Mitwirkung wägbarer Körper, wo die chemische Natur

der letzteren mit in Betracht kommt, Neubildung von Verbindungen statt; die Atome oder Atomgruppen, zu welchen die der Zersetzung unterliegende Verbindung sich theilt, treten zum Theil (so z. B. bei der Zersetzung von HgS durch Fe zu FeS und Hg) oder durchweg (so bei der Zersetzung von HS durch das Verbrennen mit $3\,O$ zu HO und SO_2) in Verbindung mit dem die Zersetzung bewirkenden Körper oder einem Theil desselben (letzteres namentlich bei den sogenannten Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft). Als Substitutionsproduct bezeichnet man im weitern Sinne des Worts jedes Zersetzungsproduct, für welches sich annehmen lässt, dass in ihm ein Theil der ursprünglichen Verbindung durch eine äquivalente Menge eines anderen Körpers ersetzt sei [in diesem Sinne wird z. B. nicht nur das durch Zersetzung des Benzols $C_{12}H_6$ zu erhaltende Nitrobenzol als $C_{12}H_5(NO_4)$ betrachtet, sondern auch das durch Zersetzung des letzteren darstellbare Anilin als $C_{12}H_5(NH_2)$ betrachtet, und ein Substitutionsproduct des Benzols genannt]; im engeren Sinne des Wortes ein Zersetzungsproduct einer Verbindung, welches mit der letzteren noch solche Uebereinstimmung in den chemischen Eigenschaften zeigt, dass die Annahme eine besondere Wahrscheinlichkeit für sich hat, in jenem Zersetzungsproduct und in der Verbindung, von welcher sich dasselbe ableitet, sei die Structur der Atome d. i. die Art der Zusammenfügung derselben aus näheren Bestandtheilen eine gleiche, und nur das Material, aus welchem so übereinstimmende Constructionen ausgeführt seien, sei in der einen und in der andern Verbindung ein theilweise verschiedenes.

Uebrigens herrscht in Vielem, was chemische Verwandlungen betrifft, Meinungsverschiedenheit der Chemiker darüber, wie ein solcher Vorgang aufzufassen und zu welcher Kategorie von Verwandlungen eine gewisse chemische Veränderung einer Substanz zu rechnen sei. Wie verschieden die Meinungen darüber sind, welche Körper sich als Substitutionsproducte auf einander beziehen lassen, geht aus dem Artikel Substitution (Bd. VII, S. 404) hervor. Ueberall, wo es auf die Präcisirung der Verwandlungen ankommt, welche oben als metamere Umlagerungen besprochen wurden, tritt die Unsicherheit der Erkenntniss, welches die näheren Bestandtheile complicirterer Verbindungen seien, und die verschiedene Anschauungsweise und Schreibart der Formeln Seitens verschiedener Chemiker hervor; wo aus einer Verbindung etwas austritt (Kohlensäure z. B. aus dem kohlensauren Kalk beim Glühen), kann es zweifelhaft sein, ob das Austretende in dieser Form näherer Bestandtheil der zersetzten Verbindung war; und selbst bezüglich der sonst als die einfachsten Fälle betrachteten chemischen Verwandlungen, der Verbindungen von Elementen und der Zersetzung von Verbindungen in ihre Elemente, sind Zweifel erhoben worden, ob nicht der Vorgang verwickelter sei, ob man nicht z. B. ein Atom Chlor im freien Zustande richtiger als Cl_2 und ebenso ein Atom Wasserstoff im freien Zustand als H_2 und die Verwandlung des Chlors in Chlorwasserstoff nicht lediglich als auf einer Verbindung von Chlor mit Wasserstoff, sondern auch als auf einer Zersetzung der Chlor- und der Wasserstoffatome, wie sie in diesen Körpern für den freien Zustand derselben enthalten seien, beruhend zu betrachten habe. *Kp.*

Verwandtschaft, chemische, chemische Affinität, auch chemische Anziehung, Wahlverwandtschaft, *Affinitas* [1]), nennt man die Kraft, vermöge welcher ungleichartige Körper zu einem gleichartigen Ganzen verbunden und in dieser Verbindung zusammengehalten werden. Man nimmt hier eine besondere Kraft als wirkend an, weil für die Bildung und das Bestehen chemischer Verbindungen gewisse Kräfte oder Eigenschaften der Bestandtheile überwunden werden müssen, ohne dass man das, was diese Wirkung hervorbringt, mit einiger Sicherheit mit einer anderen besser bekannten Kraft identificiren könnte. Bei der Bildung chemischer Verbindungen, in welche feste Körper eingehen, muss die Cohäsion derselben, bei dem Eingehen gasförmiger Körper in feste oder tropfbar flüssige Verbindungen muss die Elasticität der Gase, bei der Bildung von Verbindungen aus festen oder flüssigen Körpern von ungleichem specifischen Gewicht muss der in dem letzteren Umstand liegende Widerstand gegen die Bildung eines gleichartigen Ganzen überwunden werden; die ungleichen Eigenschaften, die Ungleichheit in den Löslichkeiten z. B. welche verschiedenen Körpern im freien Zustand zukommen, erscheinen abgeändert in dem gleichartigen Ganzen, welches sie durch chemische Verbindung unter sich bilden können. Wie die Ungleichheit solcher Eigenschaften als Hinderniss gegen die Bildung chemischer Verbindungen wirksam sein und dafür, dass diese Verbindungen sich wirklich bilden, durch etwas überwunden sein muss, so muss sie es auch noch in den Verbindungen selbst nach der Bildung der letzteren sein, so lange dieselben bestehen. Wenn man auch nur wenig Sicheres über die Natur der Kraft weiss, welche chemische Verbindungen als gleichartige Ganze aus ungleichartigen Einzelsubstanzen sich bilden lässt, so kann man doch das als sicher annehmen, dass dieselbe Kraft es ist, welche Verbindungen in ihrem Bestehen erhält und einer Zersetzung derselben einen mehr oder weniger grossen Widerstand leistet. — Wo man eine Mitwirkung der chemischen Verwandtschaftskraft annimmt, da muss der zu erklärende Vorgang etwas in sich schliessen, was durch keine andere Kraft oder durch die Eigenschaften, welche die in Betracht kommenden Körper auch im freien Zustande zeigen, erklärbar ist. Bei der Mischung von zwei oder mehr Gasen, wenn diese sich nicht nach festen Verhältnissen verbinden, erfolgt nichts, was die Annahme einer Mitwirkung der Verwandtschaftskraft nöthig machte; jedes Gas erfüllt den ihm dargebotenen Raum gleichmässig und in einer solchen Gasmischung sind die Eigenschaften eines jeden Gases — die Spannkraft z. B., die Dichtigkeit, die Löslichkeit u. a. — noch gerade so, wie wenn die von ihm vorhandene Menge allein den Raum erfüllte; für die Erklärung der Bildung, der Eigenschaften und des Bestehens einer solchen Gasmischung braucht man keine besondere Kraft anzunehmen. Anders bei der Bildung der Verbindungen von

[1]) Bezüglich der Literatur verweisen wir auf die umfassenden Zusammenstellungen, welche L. Gmelin 1840 im Artikel „Verwandtschaft“ in der neuen Bearbeitung von Gehler's physikalischem Wörterbuch Bd. IX, 3. Abth., S. 1857, und in seinem Handbuch der Chemie 4. Aufl. Bd. I, S. 31 gegeben hat. Von den seitdem erschienenen hierher gehörigen Abhandlungen werden die wichtigeren in dem Folgenden citirt; hier schon mögen angeführt werden Mitscherlich's Untersuchungen über die chemische Verwandtschaft in den Monatsberichten der Berliner Akademie Februar u. December 1841; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 207 u. Bd. XLIV, S. 286. Bezüglich des Historischen vgl. Kopp's Geschichte d. Chemie Bd. II, S. 265 bis 358.

Gasen nach festem Verhältniss, wo der Aggregatzustand abgeändert wird oder bei Fortdauer des Gaszustandes das Volumen der Verbindung für eine gewisse Temperatur und einen gewissen Druck keineswegs immer so einfach sich aus dem, was in dieser Beziehung für die Bestandtheile gilt, ableiten lässt, wie dies für Mischungen der Gase der Fall ist, oder wo die Farbe, die Löslichkeit u. s. w. der Verbindung eine ganz andere ist, als die der Bestandtheile; anders bei den Verbindungen fester und tropfbar-flüssiger Körper unter sich und mit gasförmigen Körpern, wo, wie schon oben erinnert, die Hindernisse der Herstellung eines gleichartigen Ganzen, welche in der Cohäsion fester Körper, der Elasticität von Gasen, der Ungleichheit des specifischen Gewichtes der sich verbindenden Substanzen u. s. w. liegen, überwunden werden müssen. Die Bildung von Gasmischungen betrachtet man als ohne Mitwirkung der chemischen Verwandtschaftskraft vor sich gehend, die Gasmischungen selbst auch nicht als chemische Verbindungen (vergl. Verbindungen S. 161 dieses Bandes).

Chemische Verwandtschaft im Allgemeinen bedeutet also die Kraft, welche chemische Verbindungen überhaupt entstehen und bestehen lässt. Unter chemischer Verwandtschaft versteht man aber auch oft speciell die Fähigkeit einer Substanz, mit einer anderen in chemische Verbindung zu treten und darin zu beharren, und spricht in diesem Sinne von der ungleich grossen Verwandtschaft, welche eine Substanz gegenüber verschiedenen anderen Substanzen zeigen kann.

Nach der eben gegebenen Definition der chemischen Verwandtschaft beruht auf ihr die Bildung und das Bestehen der chemischen Verbindungen nach festen Verhältnissen und nach veränderlichen Verhältnissen (vergl. bei Verbindung S. 162 dieses Bandes); eine Annahme verschiedener Kräfte für beide Arten von Verbindungen (vergl. S. 242 f.) lässt sich nicht begründen. Als die Kraft, welche Ungleichartiges zu einem gleichartigen Ganzen vereinigt, ist sie verschieden von der Cohäsionskraft, durch welche gleichartige kleinere Theile zu einem grösseren gleichartigen Ganzen vereinigt sind, und von der Adhäsionskraft, welche ungleichartige Theile zu einem ungleichartigen Ganzen vereinigt sein lässt; als eine Kraft, welche nur auf Körper bei unmittelbarer Berührung derselben wirkt, ist sie verschieden von der allgemeinen Anziehung, welche zwischen den Körpern, auch wenn diese von einander entfernt sind, stattfindet.

Ueber das Wesen der Verwandtschaftskraft ist wenig mit Sicherheit bekannt. Eine übergrosse Zahl von Erfahrungen über die Wirkungen dieser Kraft in einzelnen Fällen liegt vor, aber die Erkenntniss beschränkt sich auch fast ganz auf das empirisch Wahrnehmbare, die Erfolge der Wirksamkeit der Verwandtschaft, und hat noch nicht mit einiger Sicherheit auf die Natur dieser Kraft und ihre Wirkungsweise schliessen lassen; wir wissen für viele Fälle, was die Verwandtschaftskraft bewirkt, aber nicht wie sie dies bewirkt. Es mag hier zunächst dargelegt werden, was man in Beziehung auf Verwandtschaftserscheinungen empirisch erkannt hat, so weit sich dies unter allgemeinere Gesichtspunkte ordnen lässt.

Die Verbreitung der Verwandtschaft, als des Vermögens in chemische Verbindungen einzugehen, erstreckt sich auf chemisch unzerlegbare und auf nachweisbar zusammengesetzte Körper. Es ist kein An-

haltspunkt gegeben, von vornherein auf die Unmöglichkeit der Verbindbarkeit zweier Körper unter allen Umständen zu schliessen. Für viele Körper kennen wir allerdings keine Verbindungen derselben, aber die neuere Chemie hat viele Verbindungen dargestellt, welche früher unbekannt waren, und noch unbekannte mögen später dargestellt werden; für zusammengesetzte Körper, welche sich gegenseitig zersetzen, kann die Verbindbarkeit bezweifelt werden, aber auch, ob nicht unter jetzt noch nicht bekannten Umständen doch eine Verbindung derselben sich bilden und bestehen könne. Die chemische Verbindbarkeit aller Körper, oder das Begabtsein aller Körper mit Verwandtschaft, kann theoretisch kaum bestritten werden; die Grenze, bis zu welcher die hiernach möglichen immer complicirter zusammengesetzten Verbindungen noch Verbindung mit anderen Körpern unter gewissen Umständen zeigen mögen, ist theoretisch nicht bestimmbar, und die Zahl der bekannten Verbindungen ist eine stets wachsende. Aber mit dem Complicirterwerden der Zusammensetzung der Verbindungen scheint allerdings ihre Geneigtheit oder Fähigkeit, wiederum in noch zusammengesetztere Verbindungen einzugehen, im Allgemeinen abzunehmen und damit doch eine Grenze für die Verbreitung der Verwandtschaft angedeutet zu sein. Auch was einfacher zusammengesetzte oder selbst unzerlegbare Körper betrifft, zeigen sich keineswegs alle in gleichem Grad geneigt oder fähig, mit anderen sich chemisch zu vereinigen und Verbindungen, welche theoretisch als möglich erscheinen (es kommt hier nur die qualitative Zusammensetzung der Verbindungen in Betracht), zu bilden. Unter den Elementen ist für den Sauerstoff eine viel grössere Zahl und Mannigfaltigkeit der Verbindungen bekannt, als für viele andere; unter den zusammengesetzten Körpern ist namentlich das Wasser durch die Verwandtschaft zu den verschiedenartigsten anderen Substanzen, welche es durch das Eingehen von Verbindungen erkennen lassen kann, ausgezeichnet.

Für die Aeusserung der Verwandtschaft in der Bildung von Verbindungen ist unmittelbare Berührung der Körper, um deren Vereinigung es sich handelt, nothwendig. Die unmittelbare Berührung und zwar in so viel Punkten, dass der Verwandtschaftseffect bemerkbar wird, ist nur selten möglich zwischen zwei festen Körpern; in einzelnen Fällen lässt sich chemische Verbindung zweier fester Körper durch Zusammenreiben derselben bewirken. Gewöhnlich wird die unmittelbare Berührung in der Art vermittelt und befördert, dass man einen oder beide Körper, welche auf einander wirken sollen, in den (tropfbar- oder elastisch-) flüssigen Zustand bringt, entweder durch Erwärmen des Körpers für sich oder durch Verflüssigung mittelst eines Lösungsmittels. — Nicht bloss für die Einleitung der chemischen Verbindung zwischen zwei Körpern, sondern auch für die Vollendung derselben ist unmittelbare Berührung der noch nicht verbundenen ungleichartigen Substanzen nothwendig, und die Anwendung eines Lösungsmittels dient auch in vielen Fällen dazu, die durch Verwandtschaft zweier Substanzen zu einander hervorgebrachte Verbindung von der Vereinigungsstelle wegzuführen, so dass immer neue Mengen jener Substanzen zur Einwirkung auf einander kommen.

Dass von gasförmigen und von festen Körpern eine grössere Menge in unmittelbare Berührung mit einer Substanz komme, welche

zu ihr Verwandtschaft äussern kann, lässt sich durch Verdichtung des Gases, durch Zertheilung des festen Körpers erreichen. Diese Vermehrung der Berührungspunkte und der in einem Zeitpunkt zur Einwirkung kommenden Menge verschiedener Substanzen kann als einer der Umstände wirken, welche man als Umstände, welche die Aeusserung der chemischen Verwandtschaft begünstigen, bezeichnet. So nennt man nämlich Umstände, unter welchen die Verbindung zweier Körper erfolgen kann, die sich unter anderen Umständen nicht vereinigen. Es gehört dahin namentlich Herstellung einer angemessenen Temperatur; auch wenn ein Körper tropfbar-flüssig (geschmolzener oder gelöster Schwefel auf Kohle) auf einen festen Körper einwirkt oder selbst zwei gasförmige Körper in der innigsten Mischung durch feinste Zertheilung mit einander in Berührung sind (Sauerstoff mit Wasserstoff und vielen anderen brennbaren Gasen), wird oft erst durch Steigerung der Temperatur das Vorsichgehen der Verbindung bewirkt. In gewissen Fällen wirkt das Licht die Bildung chemischer Verbindungen befördernd, in anderen die Elektricität. Die Elektricität kann (als elektrischer Funken) namentlich durch Wärmeerzeugung wirken, aber auch die Fähigkeit eines Körpers, sich mit einer anderen Substanz zu verbinden, abändern, schwächen oder verstärken, je nach dem elektrischen Zustand, in welchem er durch Berührung mit einem anderen Körper oder dadurch ist, dass durch ihn die eine oder die andere Elektricität zu einer jene Substanz enthaltenden Flüssigkeit übergeht.

Wo ein wägbarer Körper durch seine Berührung mit zwei anderen die Verbindung der letzteren einleitet, ohne sich selbst chemisch zu verändern und ohne in einer auf andere bestimmter erkannte Umstände zurückführbaren Weise zu wirken, spricht man von Begünstigung der Aeusserung chemischer Verwandtschaft durch Contactwirkung (vergl. bei Katalyse Bd. IV, S. 313), oder wenn jenem Körper grosse Oberfläche im Verhältniss zu seiner Masse zukommt, auch von Flächenwirkung. — Wann Contactwirkung statthabe, ist im Allgemeinen ungewiss und bestritten; mit Bestimmtheit erkennt man hingegen, dass oft Verbindung zweier Körper durch Mitwirkung eines dritten unter chemischer Veränderung des letzteren eingeleitet wird, wobei man unter chemischer Veränderung des dritten Körpers Bildung von Verbindungen desselben nach bestimmten Verhältnissen oder Zersetzung solcher Verbindungen versteht und nicht etwa die Wirkung desselben als Lösungsmittel (die Wirkung einer Flüssigkeit z. B., welche die Verbindung eines festen Körpers mit einer andern Substanz nur durch Aufheben der Cohäsion desselben und Vervielfältigung und Erneuerung der Berührungspunkte vermittelt, ohne aber selbst in Verbindungen nach festen Verhältnissen einzugehen). Einzelne Körper zeigen ein viel grösseres Bestreben sich mit anderen zu vereinigen, wenn sie vorher an dritte Körper gebunden waren; Sauerstoff wirkt mit Stickstoff zu Salpetersäure mit Chrom zu Chromsäure verbunden kräftiger oxydirend, als im freien Zustand, so wie er gewöhnlich erhalten wird. Der dritte Körper kann die Verbindung zwischen zwei anderen in der Art begünstigen, dass er den einen vorher in Verbindung mit sich aufgenommenen unter gewissen Umständen wieder in Gegenwart des anderen frei werden lässt, weil viele Körper bei dem Freiwerden, im sogenannten Entstehungszustand oder *status nascendi* (vergl. bei Status nascens Bd. VIII,

S. 193), ein viel grösseres Vereinigungsvermögen anderen gegenüber äussern, als wenn in grösseren Massen im freien Zustand dargestellt. — Weiter noch unterscheidet man als besondere Art, wie ein dritter Körper die Vereinigung von zwei anderen begünstigen könne, dass er selbst sich mit einem derselben verbinde und die Bildung einer Verbindung mit diesem, als eine Art chemischer Thätigkeit oder Bewegung, auf den andern übertrage. So fassen viele Chemiker die Thatsache auf, dass Stickstoff, welcher für sich schwieriger mit Sauerstoff durch Hitze verbindbar ist, leichter eine solche Verbindung eingeht, wenn er mit Wasserstoff gemischt ist, welchen man gleichzeitig sich mit Sauerstoff verbinden lässt; die Bildung einer höheren Oxydationsstufe des Stickstoffs bei dem Verbrennen von mit Stickstoff gemischtem Wasserstoff wird oft als auf Uebertragung chemischer Thätigkeit oder Bewegung oder der Oxydation vom Wasserstoff auf den Stickstoff bezeichnet, während andere Chemiker weniger eine solche eigenthümliche Wirkungsweise eines dritten Körpers als vielmehr die bei Verbrennung des Wasserstoffs hervorgebrachte hohe Temperatur, und dass die Gegenwart des sich bildenden Wassers die Entstehung der Oxydationsstufe des Stickstoffs begünstige, als das die Bildung der letzteren Bedingende betrachten.

Es ist schon hiermit ein Beispiel dafür gegeben, wie bezüglich einer experimental festgestellten Erkenntniss, dass unter gewissen Umständen die Aeusserung der Verwandtschaft zwischen zwei Körpern begünstigt sein kann, doch noch Unsicherheit darüber herrscht, welcher unter gleichzeitig vorhandenen und nicht wohl aus einander zu haltenden Umständen eigentlich der die Bildung der Verbindung begünstigende sei, und mehr noch als früher herrscht jetzt Unsicherheit darüber, welcher von den verschiedenen Kategorien sogenannter die Bildung von Verbindungen begünstigender Umstände, die hier aufzuzählen waren, ein bestimmter Fall, wo solche Verbindung vor sich geht, zuzuzählen sei, seitdem für mehrere Elemente die Existenz sogenannter activer oder erregter Modificationen d. i. von Zuständen, in welchen sie leichter Verbindungen eingehen, im Gegensatz zu den sogenannten inactiven Modificationen, wo sie denselben Substanzen gegenüber solches Vereinigungsbestreben nicht zeigen, erkannt ist. So z. B. für den Sauerstoff, dass er in der sogenannten activen oder erregten Modification (vergl. Ozon Bd. V, S. 835, und Sauerstoff ozonisirter, Bd. VII, S. 265) ein viel grösseres Verbindungsbestreben hat, als in der inactiven Modification, wie er mindestens zum weit überwiegenden Theil in der Atmosphäre enthalten oder bei der Zersetzung sauerstoffhaltiger Substanzen durch Hitze darstellbar ist. Dass die Umwandlung eines Körpers aus der inactiven in die active Modification durch sehr verschiedene Umstände bewirkt werden kann — die sogenannte Ozonisirung des Sauerstoffs z. B. durch unwägbare Agentien wie Elektricität, durch chemische Veränderung in ihm enthaltener wägbarer Körper (langsame Oxydation feuchten Phosphors z. B.), durch Ausscheidung aus gewissen Verbindungen (dem Bariumsuperoxyd, dem übermangansauren Kali z. B.) bei niederer Temperatur u. a. — lässt es als möglich und wahrscheinlich betrachten, dass in einzelnen Fällen von Begünstigung chemischer Verbindung, wo man bisher die Elektricität oder Uebertragung chemischer Bewegung oder den Entstehungszustand als begünstigenden Umstand bezeichnete, es vielmehr die Ueberführung des einen

der zu verbindenden Körper in die active Modification ist, auf was die Einleitung der Verbindung beruht, und dass auch das grössere Vereinigungsvermögen, welches in Beziehung auf gewisse Substanzen einem in Verbindung enthaltenen Körper im Vergleich zu dem von ihm im gewöhnlichen freien Zustand geäusserten zukommt (dem Sauerstoff z. B. in der Salpetersäure oder Chromsäure), darauf beruht, dass er gerade in diesen Verbindungen mindestens theilweise in der activen Modification enthalten ist.

Der Bildung von Verbindungen, als Vereinigung ungleichartiger Körper zu einem gleichartigen Ganzen in Folge der den Körpern einwohnenden Verwandtschaftskraft, steht die Zersetzung von Verbindungen gegenüber d. i. das Ueberwinden der Verwandtschaftskraft, welche in Verbindung getretene Körper zusammenhält, so dass diese wieder als ungleichartige neben einander auftreten (vergl. bei Verwandlungen, chemische).

Die Aufhebung der zwei Körper zusammenhaltenden Verwandtschaft kann im Allgemeinen durch ähnliche Umstände bewirkt werden, wie die sind, welche die Aeusserung der Verwandtschaft in der Bildung von Verbindungen begünstigen [1]). Zersetzung von Verbindungen kann bewirkt werden durch unwägbare Agentien: in manchen Fällen durch Einwirkung des Lichtes, in sehr vielen durch die der Elektricität und die der Wärme. Sehr viele Verbindungen zerfallen, wenn gewissen Temperaturen ausgesetzt, rasch in ungleichartige Körper. Aber manche Verbindungen können auch bei einer gewissen Temperatur eine langsame Zersetzung zeigen (Wasserstoffsuperoxyd z. B. bei gewöhnlicher Temperatur zu Wasser und Sauerstoff), und in den seltneren Fällen, wo Zersetzung von Wärmeentwickelung begleitet ist, kann sich die langsamere Zersetzung in Folge der dabei frei werdenden Wärme zu rascherer steigern; es gehören dahin wohl einzelne Fälle der sogenannten freiwilligen Zersetzungen oder Selbstzersetzungen, Zersetzungen, welche gewisse Verbindungen mit der Zeit langsamer oder rascher erleiden, ohne dass die Ursache der Zersetzung sich mit einiger Bestimmtheit auf ein von Aussen auf die Verbindung einwirkendes unwägbares oder wägbares Agens zurückführen liesse [2]).

Zersetzungen von Verbindungen können auch bewirkt werden

[1]) Es ist öfter behauptet, aber nicht unzweifelhaft dargethan worden, dass die Schwerkraft Zersetzungen bewirke, in gleichartigen Flüssigkeiten eine Ansammlung des specifisch schwereren Bestandtheils nach unten, des specifisch leichteren nach oben hervorbringen könne. Vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 107; Debus' Angaben, dass bei ruhigem Stehen einer Baryt- und Kalkhydrat enthaltenden wässerigen Lösung die unteren Schichten reicher an Baryt im Verhältniss zum Kalk, die oberen ärmer werden in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 130; Bischof's Angaben, dass in einer ruhig stehenden Säule einer homogenen Chlornatriumlösung im Verlauf langer Zeit eine Sonderung eintrete, so dass die unteren Schichten grösseren Salzgehalt haben als die oberen in Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1853, S. 886; eine Angabe, dass wässeriger Weingeist in der Ruhe in den oberen Schichten reicher an Alkohol werde im Jahresber. f. 1855, S. 268; Lieben's Versuche, nach welchen in einer hohen Säule von wässeriger schwefliger Säure und von einer Lösung von Chlornatrium nach viermonatlichem ruhigen Stehen die oberen und die unteren Schichten der Flüssigkeiten ganz gleichen Gehalt an gelöster Substanz ergaben in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 77.

[2]) Ueber solche Zersetzungen und den Antheil der Zeit an denselben vergl. Debus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 284.

durch wägbare Körper, und hier kann man wiederum unterscheiden die Fälle, wo der die Zersetzung bewirkende Körper sich selbst dabei nicht chemisch verändert, und die, wo er selbst eine chemische Aenderung erleidet. Zu den ersteren Fällen gehören die, wo ein Körper mechanisch, beim Reiben oder Schlagen mit demselben, auf eine Verbindung einwirkt und wahrscheinlich durch Wärmeentwickelung Zersetzung derselben einleitet. Es gehören ferner dahin die sogenannten Contactwirkungen oder Zersetzungen durch Katalyse, wo die blosse Anwesenheit eines Körpers Zersetzung zu bewirken scheint (dass z. B. viele fein zertheilte Metalle und Metalloxyde das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, ohne sich selbst dabei zu verändern). Es schliessen sich an die von einigen Chemikern als wenigstens theilweise mit den eben besprochenen Fällen zusammenfallenden Zersetzungen durch Flächenwirkung (Ausscheidung gewisser Bestandtheile von Verbindungen an Körpern, welche im Verhältniss zu ihrer Masse eine sehr grosse Oberfläche haben, und zwar ohne dass diese Körper dabei in chemische Verbindung eingehen; Ausscheidung von Farbstoffen, von Salzen z. B. aus Lösungen durch poröse Kohle). Und an diese Zersetzungen reihen sich diejenigen, welche bei der erst in neuerer Zeit erkannten Dialyse[1]) vor sich gehen: die Scheidung mehrerer in derselben wässerigen Lösung enthaltenen Körper auf Grund des Vermögens gewisser Substanzen (thierischer Membranen, des sogenannten Pergamentpapiers z. B.) gewissen in wässeriger Lösung befindlichen Körpern (den sogenannten Krystalloïden: vielen unorganischen und organischen Säuren, Salzen, Zucker u. a.), mit welchen sie einerseits in Berührung sind, den Durchgang zu andererseits befindlichem Wasser zu gestatten, nicht aber gewissen anderen Körpern (den sogenannten Colloïden: Leim, Albumin, Gummi, löslichem Kieselsäure- oder Thonerdehydrat u. a.).

Auch die Zersetzungen, bei welchen ein wägbarer Körper mitwirkt, indem er selbst chemische Veränderung erleidet, können mehrfacher Art sein. Wir erwähnen hier zuerst der sogenannten Zersetzung durch Uebertragung der chemischen Bewegung. Nach der Ansicht vieler Chemiker kann eine in Zersetzung begriffene Verbindung dieselbe Zersetzung auf eine andere Verbindung übertragen. Silberoxyd zersetzt das Wasserstoffsuperoxyd durch Contact wie sich häufig ausgedrückt wird; aber die Sauerstoffentwickelung überträgt sich nun auch auf das Silberoxyd, welches zu Silber reducirt wird, und man spricht hier von einer Zersetzung des Silberoxyds durch Uebertragung der chemischen Bewegung. Denselben Ausdruck braucht man zur Charakterisirung der Zersetzung gewisser organischer Verbindungen, wenn dieselbe durch in ähnlicher Zersetzung begriffene andere Verbindungen eingeleitet werden (Uebertragung der Zersetzung von faulendem d. i. unter Bildung von Ammoniak und Kohlensäure sich zersetzendem thierischem Schleim auf Harnstoff, so dass dieser unter Bildung derselben Producte zersetzt wird; vergl. bei Gährung in Bd. III, S. 230).

Besonders häufig sind aber die Zersetzungen von Verbindungen unter Mitwirkung eines dabei selbst sich chemisch verändernden Körpers, bei welchen der letztere oder ein Theil desselben sich mit einem Theil der bisher bestandenen Verbindung zu einer neuen Verbindung

[1]) Vergl. Graham über Dialyse in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 1; Kopp u. Will's Jahresber. f. 1861, S. 71.

vereinigt. Sofern bei solchen Zersetzungen einem Körper, der in der zu zersetzenden Verbindung enthalten ist, gleichsam die Wahl gelassen wird, mit dem Körper, mit welchem er bis dahin vereinigt war, verbunden zu bleiben, oder sich mit einem ihm neu dargebotenen zu verbinden, bezeichnet man sie als Zersetzungen durch *Wahlverwandtschaft*. — Man spricht von *einfacher Wahlverwandtschaft* dann, wenn auf eine Verbindung ein (gewöhnlich einfacher zusammengesetzter) Körper zersetzend einwirkt, welcher nur oder zunächst zu einem Theil jener Verbindung Verwandtschaft äussert. Bei der Einwirkung eines Körpers A auf eine Verbindung BC kann letztere zersetzt werden unter Bildung von AC und Ausscheidung von B (Zn giebt mit $AgCl = ZnCl$ und Ag); es kann auch ein Theil von C mit B so vereinigt sein, dass bei der Zersetzung nur der andere Theil von C sich mit A verbindet und also A die Verbindung BCC unter Bildung von AC und Ausscheidung von BC zersetzt (Zn giebt mit $CO_2 = ZnO$ und CO), oder es kann ein Theil von C mit B so vereinigt sein, dass diese beiden Körper sich mit A verbinden und der andere Theil von C ausgeschieden wird, d. h. dass A die Verbindung BCC unter Bildung von ABC und Freiwerden von C zersetzt (SO_3 giebt mit MnO_2, $MnO . SO_3$ und O).

Von *doppelter* oder *gegenseitiger Wahlverwandtschaft* spricht man dann, wenn zwei Körper sich gegenseitig in der Art zersetzen, dass ein Bestandtheil der einen Verbindung Verwandtschaft zu einem Bestandtheil der zweiten, der andere Bestandtheil der ersteren Verbindung Verwandtschaft zu dem andern Bestandtheil der zweiten äussert, also aus zwei Verbindungen AB und CD zwei neue AD und BC werden (PbO und HS geben PbS und HO). Streng genommen gehören hierher nicht die Fälle, wo zwei Verbindungen sich gegenseitig zersetzen, indem ein Bestandtheil der einen sich mit einem Bestandtheil der anderen vereinigt, wenn die anderen Bestandtheile keine Verwandtschaft zu einander äussern, die gegenseitige Einwirkung der zwei Verbindungen AB und CD also die neue Verbindung AD giebt und B und C in freiem Zustand auftreten lässt ($2HI$ und SO_2 geben $2HO$, $2I$ und S).

Es kann hier nicht darauf eingegangen werden, noch mehr ins Einzelne und für verhältnissmässig seltnere Fälle schematisch anzugeben, wie Zersetzungen durch Wahlverwandtschaft erfolgen können; namentlich da auch in dieser Beziehung, wie einzelne solche Fälle aufzufassen und welchen Kategorien sie zuzutheilen seien, die Ansichten der Chemiker oft auseinander gehen.

Bei allen Zersetzungen durch Wahlverwandtschaft ist, was als *ruhende Verwandtschaft* die Bestandtheile einer Verbindung zusammenhält oder als Summe der ruhenden Verwandtschaften in zwei unter sich zur Einwirkung kommenden Verbindungen vorhanden ist, kleiner als die *trennende Verwandtschaft*, welche einem Bestandtheil einer bisher bestehenden Verbindung zu einem auf denselben einwirkenden Körper zukommt, oder als die Summe der trennenden Verwandtschaften, welche die Bestandtheile zweier Verbindungen wechselseitig äussern. Dass Zersetzung wirklich erfolge und das, was an ruhender Verwandtschaft bereits bestehende Verbindungen zusammenhält, von dem, was als trennende Verwandtschaft auf die Bildung neuer Verbindungen hinarbeitet, überwunden werde, kann in verschiedener

Art unterstützt werden. Bei einer Verbindung AB kann die ruhende Verwandtschaft grösser sein als die trennende zwischen dem einen Bestandtheil A und einem anderen Körper C, und dann wird keine Zersetzung eintreten; während dieselbe ruhende Verwandtschaft zwischen A und B kleiner sein kann als die Summe der trennenden Verwandtschaften zwischen A und C und zwischen B und C, und Zersetzung von AB also sich bewirken lässt, wenn man als zersetzenden Körper C eine Substanz wählen kann, welche sowohl zu A als zu B Verwandtschaft hat. Die ruhende Verwandtschaft in einer Verbindung AB kann grösser sein, als die trennende zwischen A und einem Körper C, oder auch als die trennende zwischen B und einem Körper D d. h. AB lässt sich weder durch C noch durch D zersetzen; aber dabei kann die ruhende Verwandtschaft in AB kleiner sein als die Summe der trennenden Verwandtschaften zwischen A und C und zwischen B und D, und AB sich bei vereinter Einwirkung von C und D zersetzbar zeigen (Kieselsäure lässt sich nicht durch Chlor und nicht durch Kohle zersetzen, wohl aber durch die vereinte Wirkung beider Körper in höherer Temperatur zu Chlorsilicium und Kohlenoxyd).

Dafür dass bei dem Zusammensein einer Verbindung und eines Körpers, welcher zu einem Bestandtheil derselben Verwandtschaft hat, oder mehrerer Verbindungen, deren Bestandtheile wechselseitig Verwandtschaft zu einander haben, die trennenden Verwandtschaften die ruhenden überwiegen und Zersetzung wirklich erfolge, können wiederum gewisse Umstände begünstigend wirken. Es sind dies dieselben, welche schon S. 230 als die Aeusserung der Verwandtschaft begünstigende betrachtet wurden. Vervielfältigung der Berührungspunkte zwischen einer Verbindung und einer andern Substanz kann die Zersetzung derselben befördern; in grösseren Stücken werden viele Silicate durch Salzsäure nicht zersetzt, welche in feinster Zertheilung der Einwirkung derselben Säure dargeboten vollständige Zersetzung erleiden. Viele Zersetzungen von Verbindungen durch Wahlverwandtschaft erfolgen nur bei gewissen Temperaturen; das Licht begünstigt gewisse solche Zersetzungen (vieler Farbstoffe durch Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur z. B.). Im Entstehungszustand kann ein Körper Zersetzungen bewirken, deren er, wenn einmal in freiem Zustand zu grösseren Mengen vereinigt, nicht mehr fähig ist; ein Körper kann in der activen Modification Verbindungen zersetzen, auf welche er in der inactiven Modification ohne alle Wirkung ist. Wägbare Körper können die Zersetzung einer Verbindung durch eine gewisse Substanz, welche ohne die Beihülfe jener Körper wirkungslos ist, einleiten oder begünstigen: als Lösungsmittel, oder durch Contact- oder Flächenwirkung (poröse Kohle, fein zertheiltes Platin befördern die Zersetzung vieler Verbindungen durch Sauerstoff), oder durch Uebertragung der chemischen Bewegung oder Mittheilung der chemischen Thätigkeit (Platin zersetzt die Salpetersäure nicht durch Wahlverwandtschaft, wohl aber Silber; wenn mit viel Silber legirtes Platin sich bei der Einwirkung auf Salpetersäure zugleich mit dem ersteren Metall löst, spricht man davon, dass die zersetzende Thätigkeit des Silbers unter Bildung eines Salzes desselben sich hier auf das Platin übertragen habe).

In einer Menge von Fällen ist man darüber, auf was das Vorsichgehen einer Zersetzung beruhe, im Ungewissen. Wo die Einen den Entstehungszustand als Grund der zersetzenden Wirkung einer Substanz

nennen, betrachten die Anderen nicht diesen Zustand als solchen, sondern dass die Substanz im Entstehungszustand zugleich in einer besonders zu unterscheidenden activen Modification auftrete, als das die Zersetzung eigentlich Bedingende. Wo die Einen bezüglich der eben erwähnten Lösung des mit Silber legirten Platins in Salpetersäure Uebertragung der chemischen Bewegung annehmen, erklären Andere die Zersetzung der Salpetersäure durch das Platin aus der äusserst feinen Zertheilung, in welcher hier dieses Metall auf die Säure einwirke. Aber nicht bloss für einzelne Fälle, sondern auch darüber, ob überhaupt in einer gewissen Weise Zersetzung durch Wahlverwandtschaft vor sich gehen könne, herrscht Unsicherheit oder werden ältere Ansichten durch neuere bestritten. Lange Zeit nahm man ohne Widerspruch an, die Zersetzung einer Verbindung *AB* durch einen Körper *C* könne eingeleitet werden unter Mitwirkung der prädisponirenden Verwandtschaft, welche ein gleichzeitig vorhandener Körper *D* ausübe; wenn die Verwandtschaft von *C* zu *A* (des Zinks zum Sauerstoff im Wasser bei gewöhnlicher Temperatur) auch nicht so gross sei, um Zersetzung von *AB* (Wasser) unter Bildung von *AC* (Zinkoxyd) zu bewirken, so könne als die Zersetzung begünstigend noch hinzukommen die Gegenwart eines Körpers *D* (Schwefelsäure), welcher zu dem eventuell entstehenden Zersetzungsproduct *AC* (Zinkoxyd) Verwandtschaft habe und deshalb *C* (das Zink) zur Bildung desselben disponire. Jetzt sind die meisten Chemiker der Ansicht, ein Körper könne nur Verwandtschaft äussern zu einem bereits bestehenden, nicht zu einem der sich erst noch bilden soll, und also auch keine sogenannte prädisponirende Verwandtschaft ausüben; für die Zersetzungen, zu deren Erklärung man früher die Annahme prädisponirender Verwandtschaft als ausreichend betrachtete, geben oder suchen jetzt die meisten Chemiker andere Erklärungen.

Die Aeusserung der Verwandtschaft zwischen zwei Körpern, so dass Verbindung derselben erfolgt, wird, wie das Vorstehende zeigt, durch ganz dieselben Umstände begünstigt, welche auch umgekehrt Zersetzung der Verbindung bewirken können. Derselbe Umstand kann, je nach seiner Intensität, zwei Körper sich verbinden oder die Verbindung aus ihnen wiederum sich zersetzen lassen. Namentlich gilt dies für die Wärme. Quecksilber verbindet sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff; Erhitzen des Quecksilbers bis zum Siedepunkt lässt es Verbindung mit Sauerstoff eingehen; noch stärkeres Erhitzen zersetzt wieder diese Verbindung zu freiem Quecksilber und freiem Sauerstoff. Ganz Aehnliches gilt für Wasserstoff und Sauerstoff, die bei gewöhnlicher Temperatur sich ohne Verbindung mischen lassen, bei Rothglühhitze Verbindung zu Wasser eingehen, bei sehr hohen Temperaturen wiederum unter Zersetzung des Wassers in den freien Zustand übergehen und in diesem neben einander existiren. Ganz Aehnliches gilt für viele Paare von Körpern. Man drückt diese Erkenntniss aus indem man sagt: durch denselben Umstand oder dasselbe Agens, je nach der Intensität desselben, könne die Verwandtschaft zwischen zwei Körpern vergrössert und zur Aeusserung gebracht oder auch verkleinert und selbst aufgehoben werden. Aber für verschiedene Paare von Körpern kann dieselbe Aenderung der Intensität eines gewissen Umstandes oder Agens in ganz entgegengesetztem Sinne

wirken, für das eine Paar die Verwandtschaft steigernd, für das andere sie schwächend. Für einen Körper *A* kann in Beziehung auf einen andern Körper *B* eine gewisse Temperaturerhöhung die Verwandtschaft verkleinern, während dieselbe Temperaturerhöhung für den nämlichen Körper *A* in Beziehung auf einen Körper *C* die Verwandtschaft vergrössert; so dass, während bei niedriger Temperatur die Verbindung *AB* unzersetzt neben *C* existiren kann, sie bei höherer Temperatur unter Bildung von *AC* und Freiwerden von *B* zersetzt wird, oder dass selbst, während bei niederer Temperatur *AC* mit *B* Zersetzung zu *AB* und *C* erleidet, bei höherer Temperatur rückwärts Zersetzung von *AB* durch *C* zu *AC* und *B* erfolgt. Man bezeichnet es als Fälle reciproker Verwandtschaft, wenn dieselben Körper (*A*, *B* und *C*) sich unter verschiedenen Umständen (hier bei verschiedener Temperatur) in ungleicher Weise verbinden, so dass was einmal als Resultat der Verwandtschaftsverhältnisse entsteht und da neben einander bestehen kann, das anderemal, weil die Verwandtschaftsverhältnisse geändert sind, sich zersetzt und andere Resultate, bezüglich dessen was verbunden und was frei ist, oder welche Körper mit einander verbunden sind, ergiebt. Bei der Rothglühhitze zersetzen sich CO und K zu KO und C, bei der Weissglühhitze umgekehrt KO und C zu CO und K; bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung zersetzen sich salpetersaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak zu salpetersaurem Ammoniak und kohlensaurem Kalk, welche letzteren beiden Salze aber gemengt einer erhöhten Temperatur ausgesetzt sich wieder rückwärts zu salpetersaurem Kalk und kohlensaurem Ammoniak zersetzen.

Nicht nur die Temperatur, bei welcher Körper mit einander in Berührung sind, sondern auch das Mengenverhältniss, in welchem sie auf einander einwirken, kann auf die Zersetzungserfolge, und ob sogenannte reciproke Verwandtschaft stattfinde, von Einfluss sein. So treibt überschüssige wässerige Salzsäure aus Fluormetallen Flusssäure unter Bildung von Chlormetallen aus, während überschüssige wässerige Flusssäure aus Chlormetallen Salzsäure unter Bildung von Fluormetallen austreibt. Bei dem Auflösen von Chlormetallen in überschüssiger wässeriger Salpetersäure wird Salzsäure, bei dem Auflösen von salpetersauren Salzen in überschüssiger wässeriger Salzsäure wird Salpetersäure frei. Als auf dem Mengenverhältniss der auf einander einwirkenden Substanzen beruhend betrachtet man es auch, dass Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet unter Freiwerden von Wasserstoff und Bildung eines Oxyds des Eisens zersetzt wird, während dasselbe Oxyd des Eisens bei der nämlichen Temperatur durch übergeleiteten Wasserstoff wiederum unter Reduction des Eisens und Bildung von Wasser zersetzt wird; oder dass ein Strom von Schwefelwasserstoff die Kohlensäure aus einer wässerigen Lösung von zweifach-kohlensaurem Kali, und aus der in dieser Art entstehenden Flüssigkeit umgekehrt ein Strom von Kohlensäure den Schwefelwasserstoff austreibt.

Bei der Betrachtung, wie sich die Verwandtschaft zwischen gewissen Körpern in der Bildung und der Zersetzung von Verbindungen äussert, nimmt man gewöhnlich keine Rücksicht auf die Verwandtschaft des Lösungsmittels, welches man zur Vermittelung inniger Berührung zwischen den zur Einwirkung zu bringenden Substanzen anwendet, zu diesen Substanzen oder den Körpern, welche daraus sich bilden oder frei werden können; man betrachtet gewöhnlich die Verwandtschaft

der als Lösungsmittel verwendeten Flüssigkeit zu diesen Substanzen und Körpern als verschwindend klein und für das Endresultat der Einwirkung nicht in Betracht kommend. Wenn dies auch für sehr viele Fälle zugestanden werden kann, trifft es für andere bestimmt nicht zu, wo der Erfolg der Einwirkung ganz durch die Natur und durch die Quantität des Lösungsmittels bedingt wird [1]); man spricht hier, nicht ganz richtig, von Fällen reciproker Verwandtschaft, die auf der Art und Menge des angewendeten Lösungsmittels beruhen. — Je nachdem Wasser oder Alkohol als Lösungsmittel zugegen ist, vereinigt sich das Kali, wenn es zwischen Essigsäure und Kohlensäure zu wählen hat, bald mit der einen oder der andern Säure, resp. wird es bald durch die erstere bald durch die zweite Säure aus der Verbindung mit der andern abgeschieden: kohlensaures Kali wird durch wässerige Essigsäure unter Bildung von essigsaurem Kali und Entwickelung von Kohlensäure zersetzt, während umgekehrt essigsaures Kali in alkoholischer Lösung durch eingeleitete Kohlensäure unter Ausscheidung von kohlensaurem Kali zersetzt wird. — Auf dieselbe Verbindung oder auf ganz ähnliche Verbindungen kann derselbe Körper wesentlich verschiedene Zersetzungseffecte äussern je nach der Art der als Lösungsmittel angewendeten Flüssigkeit, und namentlich zeigt sich oft eine Zersetzung bei Anwendung einer das Zersetzungsproduct lösenden, und dadurch immer neue Mengen der ursprünglich vorhandenen Substanzen zur gegenseitigen Einwirkung bringenden Flüssigkeit rasch verlaufend, während bei Anwendung einer das Zersetzungsproduct nicht lösenden Flüssigkeit dasselbe die eine der ursprünglich vorhandenen Substanzen umkleiden und das Vorsichgehen der Zersetzung verlangsamen oder ganz hindern kann. Kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia werden durch wässerige Salzsäure oder Salpetersäure leicht und stetig zersetzt, indem die aus beiden kohlensauren Salzen mit den genannten Säuren entstehenden Salze in Wasser sich leicht lösen und immer neue Mengen noch freier Säure auf das noch unzersetzte kohlensaure Salz einwirken können; aber die Zersetzung mittelst Schwefelsäure schreitet nur bei der kohlensauren Magnesia, die ein in Wasser leicht lösliches schwefelsaures Salz bildet, stetig vor, während die Einwirkung der Schwefelsäure auf den kohlensauren Kalk in Folge der Umkleidung des letzteren mit schwerlöslichem schwefelsaurem Kalk bald gehindert wird. — Hierher rechnet man auch die ganz verschiedenen Zersetzungseffecte, welche Salpetersäure auf kohlensaure Salze ausübt, je nach der Menge Wasser, welches der Salpetersäure beigemischt ist, oder je nachdem diese Säure mit Wasser oder mit Alkohol gemischt ist, und ferner je nachdem das entstehende salpetersaure Salz in der concentrirten oder mit mehr Wasser oder mit Alkohol versetzten Säure löslich ist oder nicht; concentrirte Salpetersäure zersetzt die kohlensauren Salze von Bleioxyd, Kalk, Baryt und Natron nicht, mit mehr Wasser vermischte aber rasch; concentrirte und auch mit Wasser verdünnte Salpetersäure zersetzen das kohlensaure Kali leicht, mit Alkohol vermischte Salpetersäure aber nicht; die Zersetzung erfolgt dann nicht,

[1]) Vergl. H. Rose's Untersuchungen über den Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen in Pogg. Annal. Bd. LXXXII, S. 545; Bd. LXXXIII, S. 132, 417; Bd. LXXXIV, S. 52, 461; Bd. LXXXV, S. 107, 304; Bd. LXXXVI, S. 99, 279, 465; Bd. LXXXVIII, S. 482; Bd. LXXXIX, S. 473.

wenn das entstehende salpetersaure Salz sich in der Säure, wie diese bei dem Versuch angewendet wird, nicht löst, und man nimmt an, dass dann eine unmerklich dünne Schicht des zuerst wirklich gebildeten salpetersauren Salzes das kohlensaure Salz vor wahrnehmbarer Zersetzung schützt.

Die Menge des Lösungsmittels kann von Einfluss sein. Dieselbe Flüssigkeit, welche in geringerer Menge als Lösungsmittel angewendet die Vereinigung zweier Substanzen begünstigt, kann in grösserer Menge angewendet eine Zersetzung der so entstandenen Verbindung bewirken. In wenig Wasser vereinigen sich z. B. neutrales schwefelsaures Kali und Schwefelsäure zu saurem schwefelsauren Kali, während die letztere Verbindung durch viel Wasser wieder zu den genannten Substanzen zersetzt wird; und auch bei den sogenannten Zersetzungen durch Diffusion in Flüssigkeiten (vergl. Diffusion 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 3, S. 450) tritt wohl zunächst Zersetzung der Verbindung durch die als Lösungs- und Diffusionsmittel gewählte Flüssigkeit ein und giebt sich dann in der ungleichen Diffusion der ausgeschiedenen Substanzen kund. — Je nach der Menge des Lösungsmittels kann Zersetzung einer Verbindung durch eine dritte Substanz stattfinden oder nicht, oder die Zersetzung, die einmal in einem gewissen Sinne statt hat, in dem entgegengesetzten eintreten. Kohlensaures Kali in dem zehnfachen Gewichte Wasser oder mehr gelöst giebt an Kalk die Kohlensäure ab, aber nicht wenn in dem vierfachen Gewichte Wasser gelöst; und concentrirtes wässeriges Kali entzieht selbst dem kohlensauren Kalk die Kohlensäure.

Im Vorhergehenden sind die Fälle, welche man als Aeusserungen der chemischen Verwandtschaftskraft betrachtet, unter allgemeinere Kategorien gebracht zusammengestellt, und die besonderen Benennungen erklärt, mit welchen man einzelne Arten der Wirkungsweise der chemischen Verwandtschaft unterscheidet. Es mag jetzt dargelegt werden, welche Ansichten über das Wesen der Verwandtschaftskraft aufgestellt worden sind.

Dem Ausdruck Verwandtschaft *affinitas* mag ursprünglich die Ansicht zu Grunde gelegen haben, dass zwei Körper, welche der Vereinigung fähig sind, als diese Vereinigung vermittelnd etwas Gleichartiges in sich haben. So in der ältesten Stelle, in welcher sich jener Ausdruck im chemischen Sinne findet: in dem Ausspruch des Albertus Magnus im 13ten Jahrhundert, dass der Schwefel sich mit den meisten Metallen *propter affinitatem naturae* verbinde; man nahm damals auch in den Metallen, als Princip der Veränderlichkeit derselben durch Feuer, einen als Schwefel bezeichneten Bestandtheil an. Später brauchte man das Wort, um überhaupt das Bestreben zweier Körper, sich zu einem gleichartigen Ganzen zu vereinigen, und den Widerstand einer solchen Verbindung gegen Zersetzung zu bezeichnen; von der Mitte des 17ten Jahrhunderts an wird der Ausdruck *affinitas chemica* mindestens von vielen Chemikern in diesem noch jetzt angenommenen Sinne gebraucht. Und seit derselben Zeit ist die Ansicht die vorherrschende wie in der neueren Zeit die allgemein angenommene, dass die chemische Verwandtschaft auf die Anziehung der kleinsten Theilchen ungleichartiger Körper beruhe. Boyle entwickelte damals zuerst die Ansicht: die kleinsten Theilchen zweier Körper (des Schwe-

fels und des Quecksilbers z. B.) können durch innige Anziehung sich so vereinigen, dass die resultirende Verbindung sich in mehrfacher Beziehung wie Ein Ganzes wie Ein Körper verhält (z. B. als Ganzes sublimirt werden kann); aber Zersetzung erfolgt, wenn eine solche Verbindung der Einwirkung einer Substanz ausgesetzt wird, deren kleinste Theilchen zu denen des einen Bestandtheils der Verbindung eine grössere Anziehung haben, als die kleinsten Theilchen des einen Bestandtheils der Verbindung zu denen der anderen. Eine verschiedene Grösse der Verwandtschaften, welche derselbe Körper zu verschiedenen anderen Substanzen hat, wurde damals schon angenommen; die Kraft selbst aber, welche sich zwischen verschiedenen Körpern und unter verschiedenen Umständen in ungleichem Grade als chemische Verwandtschaft äussern kann, kaum genauer definirt. Auch die spätere Zeit hat bezüglich dieser Kraft selbst wenig Genaueres kennen gelehrt. Einige haben mit Newton die chemische Verwandtschaftskraft für verschieden von der allgemeinen Anziehungskraft (der Schwerkraft) gehalten; andere haben mit Buffon angenommen, dass die Erscheinungen der Verwandtschaft und die der Schwere durch eine und dieselbe Kraft bewirkt werden, und den Grund dafür, dass verschiedene Körper sich chemisch mit sehr ungleicher Stärke anziehen, darin gesucht, dass für die chemische Verwandtschaft die Form der kleinsten Theilchen, und wie die Gestalten der kleinsten Theilchen verschiedener Körper eine grössere oder geringere Annäherung der Schwerpunkte derselben zulassen, wesentlich in Betracht kommen. Die letztere Betrachtungsweise, dass die chemische Anziehung und die Erscheinungen der Schwere durch dieselbe Kraft bewirkt werden, wurde auch in den Theorien der Verwandtschaft anerkannt, welche gegen das Ende des vorigen und im Anfang dieses Jahrhunderts aufgestellt jetzt noch als hauptsächlich wichtige zu betrachten sind: in Bergman's und in Berthollet's Verwandtschaftstheorie. Wir besprechen beide weiter unten; in beiden ist Vieles enthalten, was unabhängig ist davon, welche Kraft man sich als Ursache der Anziehung der kleinsten Theilchen verschiedener Körper denkt, und nur voraussetzt, dass man überhaupt anerkennt: zwischen den kleinsten Theilchen verschiedener Körper existire Anziehung, und zwar sei diese für verschiedene Paare von Körpern und für verschiedene Umstände eine ungleiche.

Von 1806 etwa an verdrängte eine andere Anschauungsweise die bisher gehegte Ansicht, dass die chemischen Anziehungen eine besondere Art von Wirkung der allgemeinen Attractionskraft seien; man glaubte die chemische Verwandtschaftskraft richtiger in einer Zurückführung derselben auf Elektricität zu erkennen. H. Davy sprach zuerst bestimmt die Ansicht aus, dass chemische Verbindungen und Zersetzungen abzuleiten seien von elektrischen Attractionen und Repulsionen, und dass die chemischen und die elektrischen Erscheinungen von derselben Ursache hervorgebracht werden. Chemische und elektrische Erscheinungen dachte sich Davy in der Art als Wirkungen einer und derselben Kraft, dass elektrische Erscheinungen bei der gegenseitigen Einwirkung grösserer Massen der Körper, chemische bei der gegenseitigen Einwirkung der kleinsten Theilchen der Körper eintreten; dieselbe Kraft, welche die Körper in die entgegengesetzten elektrischen Zustände versetze und ihnen also Anziehungsvermögen zu einander ertheile, könne auch die kleinsten Theilchen der Körper mit An-

ziehungskraft begaben und sie in den Stand setzen, sich zu chemischen Verbindungen zu vereinigen, wenn sie Freiheit der Bewegung haben; die chemische Verwandtschaft sei eine Folge der elektrischen Spannung, welche zwei Körper in ihren kleinsten Theilchen durch wechselseitige Berührung annehmen, und bei der wirklich erfolgenden Verbindung trete eine Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten, häufig unter Entwickelung von Wärme und Licht, ein. — Eine grössere Verbreitung und Anerkennung fand Berzelius' namentlich 1819 entwickelte elektrochemische Theorie, nach welcher die Bildung der eigentlichen (innigeren) chemischen Verbindungen (nach festen Verhältnissen) lediglich auf Grund der den Atomen der Körper anhaftenden freien Elektricitäten und der durch diese verursachten Anziehung unter mehr oder weniger vollständiger Ausgleichung derselben vor sich gehen soll; Berzelius' elektrochemische Theorie ist bereits in einem besonderen Artikel (s. Elektrochemismus 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 3, S. 753) besprochen. In neuerer Zeit hat sie weniger Geltung mehr als damals, wo Berzelius sie mit dem ganzen Gewicht seiner Autorität stützte und überall in Anwendung brachte. Man hat mehr und mehr erkannt, dass auch diese elektrochemische Theorie nicht so, wie es Vielen schien, die chemischen Vorgänge wirklich von einer physikalischen Grundlage aus erklärt, d. h. als nothwendige Folgerungen aus dem durch physikalische Untersuchungen erkannten elektrischen Verhalten der Körper ableitet, sondern dass sie wie andere Verwandtschaftstheorien mehr eine Umschreibung des empirisch bezüglich des chemischen Verhaltens Erkannten, als eine Erklärung ist. Denn auf die elektrochemischen Eigenschaften der Körper schloss man fast nur aus dem chemischen Verhalten derselben; man construirte aus diesem Verhalten, wie jene Eigenschaften sein müssten, und indem man dann die so erschlossenen Eigenschaften als Ausgangspunkt der Erklärung betrachtete, kam man von ihnen aus wieder in scheinbar freier Folgerung rückwärts zur Erklärung jenes Verhaltens; wie es für die Erklärung oder richtiger Umschreibung der chemischen Vorgänge nöthig erschien, betrachtete man die elektrochemischen Eigenschaften derselben Substanz als veränderlich.

Ohne dass die innigen Beziehungen zwischen chemischen und elektrischen Vorgängen zu leugnen wären, betrachten doch jetzt die meisten Chemiker nicht mehr das elektrische Verhalten eines Körpers als ausschliesslich das chemische Verhalten desselben bedingend und die Verwandtschaftserscheinungen nur als besondere Wirkungen der Elektricität. Eine besondere chemische Anziehung wird von den Meisten jetzt angenommen; die Frage ob die chemische Verwandtschaftskraft mit der allgemeinen Anziehungskraft identisch sei, wird jetzt seltner erörtert als früher; zu einer bestimmt ausgesprochenen Ansicht haben sich die Chemiker in dieser Frage nicht geeinigt, wohl aber ist das, was gegen die Annahme einer Identität jener beiden Kräfte spricht, in neuerer Zeit schärfer hervorgehoben worden [1]). So lange man von der allgemeinen Anziehung, wie sie sich als Gravitation äussert, annimmt, dass sie lediglich im Verhältniss der Massen wirke und dass die Qualität der Substanzen keinen Einfluss auf die Stärke dieser Anziehungskraft ausübe, ist es nicht möglich, die Verwandtschaftsäusserungen auf diese

[1]) L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 150.

allgemeine Anziehungskraft zurückzuführen, da bei ihnen vor allen Dingen die Qualitäten der zur Einwirkung kommenden Substanzen die sich äussernden Anziehungen bedingen und nur in verhältnissmässig wenigen Fällen der Erfolg der Anziehungen auf den Quantitäten dieser Substanzen zu beruhen scheint. Man spricht jetzt von der Verwandtschaftskraft als einer durch ihre Wirkungsweise ihrer Existenz nach und als eigenthümlich nachgewiesenen Kraft, ohne dass über die Natur derselben Genaueres bekannt wäre. Man betrachtet diese Kraft als thätig zwischen den kleinsten Theilchen der Körper, welche die neuere Chemie als Atome bezeichnet; als Atome verschiedener unzerlegbarer Körper zu einfacher zusammengesetzten, die so entstehenden einfacher zusammengesetzten Atome wiederum unter sich zu complicirter zusammengesetzten Atomen von Verbindungen vereinigend. Die Chemiker, welche nur Eine Art kleinster Theilchen der Körper anerkennen und unter Atomen sowohl die kleinsten Mengen der Körper verstehen, welche noch in Verbindungen eingehen können und darin selbständige Raumerfüllung haben, als auch diejenigen kleinsten Mengen der Körper, welche noch selbständig im freien Zustand existiren können, betrachten die chemische Verwandtschaft als die Anziehung ungleichartiger Atome, und benennen die Anziehung gleichartiger Atome als Cohäsion. Die Chemiker hingegen, welche die sogenannten chemischen Atome — die kleinsten Mengen der Körper welche in Verbindungen eingehen — von den sogenannten physikalischen Atomen, Atomen im freien Zustand oder Moleculen — den kleinsten Mengen der Körper, die im freien Zustande existiren können — unterscheiden, betrachten die chemische Verwandtschaft nicht bloss als ungleichartige Atome zu einem Atom oder Molecul, sondern auch gleichartige Atome zu einem Molecul vereinigend und als Wirkung der Cohäsion, dass gleichartige Molecule zu grösseren Massen sich vereinigen. — Einige Chemiker beschränken die Annahme einer Verwandtschaftskraft auf wägbare Materie, und betrachten sie nur als die Anziehungen zwischen wägbaren Körpern, so dass ungleichartige Körper sich zu gleichartigen Ganzen vereinigen, bewirkend; andere Chemiker betrachten dieselbe Kraft als auch auf Imponderabilien sich erstreckend, sprechen von einer Verwandtschaft wägbarer Körper zu der positiven oder der negativen Elektricität, der Wärme u. s. w., von einer Verwandtschaft von Imponderabilien unter sich, den beiden entgegengesetzten Elektricitäten z. B.; welche Annahmen selbstverständlich schon ihrer Möglichkeit nach in dem Maasse Beschränkung erleiden, als Phänomene, zu deren Erklärung früher die Existenz eines solchen imponderabelen Stoffes des Wärmestoffes z. B. angenommen wurde, lediglich als die Resultate von Molecularbewegung erkannt werden.

Man hat es wiederholt in Frage gestellt, ob alle Arten gleichartiger Verbindungen aus ungleichartigen Körpern durch eine und dieselbe Kraft gebildet werden. Wiederholt hat man die Verbindungen nach festen Verhältnissen als durch eine andere Kraft gebildet und zusammengehalten betrachtet, als die nach veränderlichen Verhältnissen (vergl. Verbindung S. 162). Berzelius betrachtete die ersteren als durch elektrische Anziehungen (vergl. S. 241), die letzteren als durch eine eigenthümliche, nicht auf den elektrischen Eigenschaften der Körper beruhende Verwandtschaftskraft gebildet; Mitscherlich unterschied,

als die ersteren Verbindungen bildend, die chemische Verwandtschaft von einem auf Adhäsion zu beziehenden Auflösungsvermögen, welches feste Körper mit flüssigen und flüssige unter einander sich nach veränderlichen Verhältnissen vereinigen lasse; Dumas unterschied ebenso von der eigentlichen Verwandtschaftskraft eine Kraft der Auflösung, welche zwischen der Verwandtschaft und der Cohäsion in der Mitte stehe. Aber eine solche Unterscheidung lässt sich nicht consequent durchführen und eine genügende Definition der beiden Kräfte, die nach ihr als verschiedene wirksam sein sollen, nicht geben. Dieselbe Verbindung, welche man aus den geschmolzenen Bestandtheilen als Flüssigkeit dargestellt als durch das Lösungsvermögen gebildet zu betrachten hätte, könnte nach dem Erstarren als durch die chemische Verwandtschaft zusammengehalten zu betrachten sein. Dieselben Kräfte zersetzen beide Arten von Verbindungen; bei den einen wie bei den anderen kommen einfache Spaltungen vor durch zersetzende Agentien (Temperaturänderung z. B.) oder Zersetzungen durch die Anziehung eines zur Einwirkung gebrachten Körpers (der Zersetzung des Chlorkupfers, einer Verbindung nach festem Verhältniss, durch Zink stellt sich als eine Zersetzung durch einfache Wahlverwandtschaft ganz die einer wässerigen Chlornatriumlösung durch Chlorcalcium, wo Chlornatrium sich ausscheidet und Chlorcalciumlösung entsteht, an die Seite), und keineswegs sind etwa die Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen durch eine constant stärkere Kraft zusammengehalten wie die nach veränderlichen Verhältnissen (wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd entzieht wässerigem Weingeist Wasser, um ein nach bestimmtem Verhältniss zusammengesetztes Hydrat zu bilden, aber anderen Salzhydraten entzieht umgekehrt Weingeist Wasser, mit welchem er sich nach veränderlichen Verhältnissen mischt). Die Gleichartigkeit der Wirkungen spricht dafür, bei der Bildung von Verbindungen nach festen und bei der von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen dieselbe Verwandtschaftskraft als wirkend zu betrachten. Dass nach der atomistischen Theorie, wie sie jetzt ausgebildet ist und wie sie die Atome (oder die Molecule, wenn man diese als von den Atomen verschieden betrachtet) mit Wärmesphären umkleidet annimmt, die Verbindungen nach festem Verhältniss als durch Vereinigung mehrerer Atome innerhalb einer Wärmesphäre zu betrachten seien, die Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen als durch die Vereinigung verschiedenartiger Atome (oder Molecule), so dass jedes noch die es umkleidende Wärmesphäre behält, wurde schon S. 163 dieses Bandes besprochen; man nimmt jetzt für die Bildung beider Arten von Verbindungen meistens dieselbe Kraft als wirkend an. — Aber eine Beschränkung der Fälle, wo die chemische Verwandtschaftskraft wirke, hat man gegen früher in der Beziehung eintreten lassen, dass man jetzt nicht mehr die Gasgemische, welche noch Berthollet für lose chemische Verbindungen hielt, als unter Mitwirkung der chemischen Verwandtschaft gebildet betrachtet; die Gründe dafür, diese Gemische von den chemischen Verbindungen zu trennen, sind S. 161 ff. angegeben.

Im Vorhergehenden wurde schon wiederholt der verschiedenen Grösse der Verwandtschaft erwähnt, welche ein Körper zu einer oder der andern Substanz zeigen kann. Auf die Grösse der Verwandtschaft schloss man meistens aus Zersetzungserscheinungen; unter zwei

Substanzen schrieb man derjenigen die grössere Verwandtschaft zu einem gewissen Körper zu, welche den letzteren seiner Verbindung mit der andern Substanz entziehen kann. Schon in der zweiten Hälfte des 17ten Jahrhunderts zog man aus solchen Zersetzungen durch einfache Wahlverwandtschaft Schlussfolgerungen auf die relativen Verwandtschaftsgrössen, welche einem Körper in Beziehung zu mehreren anderen Substanzen zukommen, und namentlich im vorigen Jahrhundert beschäftigte man sich viel mit der Aufstellung von Verwandtschaftstafeln oder Affinitätscolumnen, der Ordnung mehrerer Substanzen, welche der Verbindung mit einem und demselben Körper fähig sind, in eine Reihe, so dass jede in der Reihe vorstehende Substanz eine nachstehende aus der Verbindung mit jenem Körper abscheidet, oder in umgekehrter Ordnung, dass jede in der Reihe vorstehende Substanz durch jede nachstehende aus ihrer Verbindung mit jenem Körper ausgeschieden wird. In solchen Verwandtschaftstafeln lässt sich der Einfluss, welchen das Mengenverhältniss zweier Substanzen, deren jede sich mit einem gewissen Körper verbinden kann, darauf ausübt, welche von ihnen mit diesem Körper in Verbindung geht oder bleibt, oder welche frei wird oder frei bleibt, nicht angeben. Dem die relative Grösse und die Ordnung der Verwandtschaften so wesentlich bedingenden Einfluss der Wärme suchte man Rechnung zu tragen durch Unterscheidung der Verwandtschaftstafeln für die Einwirkung der Körper auf nassem und auf trockenem Wege; für jeden Körper stellte man die verschiedenen der Verbindung mit ihm fähigen Substanzen zweimal in Reihen zusammen, einmal danach, wie sie sich bei Versuchen auf sogenanntem nassen Wege d. h. unter Anwendung von Lösungsmitteln und bei Temperaturen, welche von der gewöhnlichen nicht sehr weit verschieden sind, bezüglich ihrer (wie oben angegeben bemessenen) Grösse der Verwandtschaft zu jenem Körper in Reihen stellen, und sodann auch danach, wie sie dies bei Versuchen auf sogenanntem trockenen Wege d. h. ohne Anwendung von Lösungsmitteln und in erhöhter Temperatur einwirkend, thun.

Bei dieser Art, die Verwandtschaftstafeln aufzustellen, konnte es nicht die Absicht sein, die relativen Grössen der Verwandtschaften, welche verschiedenen Substanzen zu einem und demselben Körper zukommen, genauer in Zahlen auszudrücken, sondern nur für je zwei Verwandtschaften anzugeben, welche grösser und welche kleiner als die andere sei. Und auch dafür wurde vorausgesetzt, der Erfolg der Einwirkung einer Substanz auf eine Verbindung, zu deren einem Bestandtheil sie Verwandtschaft hat, beruhe ausschliesslich darauf, ob diese Verwandtschaft grösser oder kleiner sei als die dieses Bestandtheils zu der anderen mit ihm bereits in Verbindung befindlichen Substanz. Dies wurde in der That in Bergman's Verwandtschaftslehre, welche von 1775 etwa an grosse Autorität bei den Chemikern gewann, angenommen. Nach Bergman kann der Anziehung der Atome zu einander (der Verwandtschaft) sehr wohl die allgemeine Anziehung (Schwerkraft) zu Grunde liegen; nur sei die Anziehung der Atome zu einander anderen Gesetzen unterworfen als bei den übrigen Gravitationserscheinungen gültig sind, wegen der verschiedenen Gestalt der Atome und wegen ihrer verschiedenen Stellung. Alle Körper haben Anziehung zu einander, aber je zwei verschiedene Paare von

Körpern äussern wegen der eben angegebenen Umstände diese Anziehung in verschiedener Stärke; unter mehreren Substanzen wird nur die eine oder die andere von einem gegebenen dritten Körper zur Verbindung angezogen, werden, nämlich die, deren Atome mit den Atomen des dritten Körpers durch den gegenseitigen Einfluss der Form und der Stellung die grösste Anziehung hervorbringen. Die relative Grösse dieser chemischen Anziehungen lässt sich in der oben besprochenen Weise aus Zersetzungserscheinungen ableiten. Die Grösse der Anziehung zwischen den Atomen zweier Körper, oder der Verwandtschaft dieser beiden Körper zu einander, ist unter denselben Umständen (je nachdem Lösungsmittel angewendet werden oder nicht, oder für eine gewisse Temperatur) constant; sie wird namentlich nicht bedingt durch das Mengenverhältniss der auf einander einwirkenden Körper. Nach Bergman ist, wenn Schwefelsäure grössere Verwandtschaft zum Kali hat als Essigsäure, die letztere Säure überhaupt unfähig, die erstere aus der Verbindung mit Kali auszutreiben; es wird ihr diese Fähigkeit auch nicht durch Anwendung einer grösseren Menge von ihr gegeben, sondern die grösste Menge Essigsäure hindert, wenn mit Kali und einer gewissen Menge Schwefelsäure zusammen, die letztere nicht, sich vollständig mit dem Kali zu neutralem Salz zu verbinden, und die grösste Menge Essigsäure entzieht dem schwefelsauren Kali nichts von der Basis. — Bergman stützte sich zur Bestimmung der Verwandtschaftsgrössen oder vielmehr der Reihenfolge derselben, wie schon bemerkt, wesentlich auf Zersetzungserscheinungen. Bezüglich der Grösse der Verwandtschaften zwischen Säuren und Basen glaubte er einen Zusammenhang mit dem Verbindungsverhältniss beider Arten von Körpern zu neutralen Salzen zu finden: eine Säure habe zu derjenigen unter mehreren Basen die grössere Verwandtschaft, von welcher sie die grössere Menge bei Bildung eines neutralen Salzes aufnehmen könne, und ebenso habe eine Base zu derjenigen unter mehreren Säuren die grössere Verwandtschaft, von welcher sie die grössere Menge neutralisire. Es war damals die Zusammensetzung der neutralen Salze nur sehr ungenau bekannt; es hat diese Behauptung Bergman's in keiner näheren Verknüpfung mit seiner Verwandtschaftslehre gestanden, und wir gehen deshalb darauf, wie bezüglich der Beziehung der Grösse der Verwandtschaft zwischen Säuren und Basen zum Zusammensetzungsverhältniss der neutralen Salze andere Behauptungen aufgestellt wurden, hier nicht näher ein, mit Ausnahme einer dahin gehörenden Ansicht (vergl. S. 249), welche mit einer consequent durchgeführten Verwandtschaftstheorie in wesentlichem Zusammenhang steht.

Der Bergman'schen Verwandtschaftslehre wurde im Anfange dieses Jahrhunderts eine andere, die Berthollet'sche Verwandtschaftslehre, entgegengestellt, welche gleichfalls grossen Einfluss auf die Ansichten der Chemiker ausübte und jetzt noch von Wichtigkeit ist. Nach Berthollet's Ansicht beruhen die chemischen Vorgänge keineswegs lediglich auf den Grössen der Verwandtschaften, welche zwischen den zur Einwirkung kommenden Körpern bestehen, sondern noch andere Umstände sind für die Erfolge der Einwirkung von wesentlichem Einfluss. Auch er betrachtete als Ursache der chemischen Verbindungen die allgemeine Anziehungskraft der Materie, die sich aber hier von der Gravitation verschieden äussere, weil sie nicht wie diese auf Mas-

sen, deren sonstige äussere physikalische Verhältnisse dafür nicht von Belang sind, wirke, sondern auf die kleinsten Theilchen der Materie, deren Gestalt, Cohäsion und Bestreben den gasförmigen Zustand anzunehmen hier mit ins Spiel kommen. Die Verwandtschaft allein kann nach Berthollet nur Verbindungen hervorbringen oder unvollständige Zersetzungen bewirken; vollständige Zersetzung beruht immer auf der Mitwirkung der Cohäsion — darunter ist verstanden die Anziehung der kleinsten Theilchen derselben Substanz, wie sie sich namentlich in der Schwerlöslichkeit kund gebe — und der Elasticität — so bezeichnet er das Bestreben der kleinsten Theilchen einer Substanz, einen möglichst grossen Raum zu erfüllen d. i. Gas- oder Dampfzustand anzunehmen. Cohäsion und Elasticität eines Körpers wirken im Allgemeinen dahin, dass derselbe sich der unmittelbaren Berührung mit anderen Substanzen und damit der chemischen Einwirkung auf die anderen entziehe. — Weiter noch ist nach Berthollet allerdings die relative Menge eines Körpers für die chemische Wirkung die er ausübt von Einfluss, und durch Vergrösserung der Menge lässt sich bezüglich der Wirkung eines Körpers auf einen anderen das, was ihm an Verwandtschaft zum letzteren abgeht, ersetzen. Die Anziehung eines Körpers, dessen Menge (Gewicht) $= M$ zu einem andern Körper, oder die Kraft mit welcher er diesen zu chemischer Verbindung anzieht, sei, wenn die Grösse der Verwandtschaft $= a$ ausgedrückt durch Ma, also proportional dem Product aus der Menge des Körpers, der auf einen anderen einwirkt, und der Grösse der Verwandtschaft, die er zu diesem hat. Dieses Product wurde als chemische Masse bezeichnet.

Nach diesen Ansichten erklärte Berthollet die Erscheinungen der Zersetzung von Verbindungen durch einfache und durch doppelte Wahlverwandtschaft wesentlich anders, als dies Bergman gethan hatte. Nach dem Letzteren gehen die Zersetzungen $AB + C$ zu $AC + B$ oder $AB + CD$ zu $AD + BC$ glatt und sofort in dem Maasse, wie die ganzen Mengen der in Einwirkung gebrachten Körper mit einander in Berührung kommen, vor sich, wenn im ersteren Falle die trennende Verwandtschaft zwischen A und C grösser ist als die ruhende zwischen A und B, oder wenn im zweiten Fall die Summe der trennenden Verwandtschaften zwischen A und D und zwischen B und C grösser ist, als die Summe der ruhenden Verwandtschaften zwischen A und B und zwischen C und D. — Nach Berthollet ist die Zersetzung niemals eine sofort vollständig vor sich gehende, sondern wenn sie vollständig erfolgt das Resultat einer ganzen Reihe einzelner Vorgänge. Bei der Zersetzung nach einfacher Wahlverwandtschaft, wo ein Körper C auf eine Verbindung AB wirkt zu deren Bestandtheil A auch er Verwandtschaft hat, tritt, wenn sich Nichts im unlöslichen oder elastisch-flüssigen Zustand ausscheidet, zunächst eine Theilung der vorhandenen Menge von A unter B und C ein; seien die Mengen der letzteren Substanzen M und M', die relativen Grössen ihrer Verwandtschaften zu A durch a und a' ausgedrückt, so wirken die beiden Substanzen ein auf A im Verhältniss der chemischen Massen Ma und $M'a'$, und die Theilung der vorhandenen Menge von A unter die Substanzen B und C erfolgt nach dem Verhältniss $\frac{Ma}{Ma + M'a'}$ zu $\frac{M'a'}{Ma + M'a'}$; mit dieser Theilung ist ein chemisches Gleichgewicht eingetreten. Wird z. B. zu einer Lösung von essigsaurem Kali Schwefelsäure gesetzt, so

erfolgt zunächst eine Theilung des vorhandenen Kalis unter die beiden Säuren im Verhältniss der chemischen Massen derselben; in der Flüssigkeit sind freie Schwefelsäure, schwefelsaures Kali, essigsaures Kali und freie Essigsäure. Dabei bleibt es, wenn nicht die Cohäsion oder Elasticität von Etwas, was hierbei auftritt, dieses Gleichgewicht wieder stört. Scheidet sich in Folge der Cohäsion (Schwerlöslichkeit) schwefelsaures Kali aus, so wirken die drei übrig bleibenden Substanzen wiederum zur Herstellung eines chemischen Gleichgewichts und unter Bildung von schwefelsaurem Kali auf einander ein, und wenn sich dieses wiederum ausscheidet, so kann eine noch weiter gehende Zersetzung des ursprünglich angewendeten essigsauren Kalis erzielt werden. Oder wenn man in höherer Temperatur operirt, wo die Essigsäure sich verflüchtigt, so bleibt in Folge dieser sogenannten Elasticität der Essigsäure das obige Gleichgewicht wiederum nicht bestehen; die nach der Verflüchtigung der freien Essigsäure bleibenden drei Substanzen wirken auch jetzt wieder zur Herstellung eines chemischen Gleichgewichtes unter Bildung von schwefelsaurem Kali und Freimachung von Essigsäure auf einander ein, und durch abermalige Verflüchtigung der frei gewordenen Essigsäure kann die Zersetzung des ursprünglich angewendeten essigsauren Kalis abermals der Vollständigkeit näher geführt werden. Bei jeder vollständigen Zersetzung durch einfache Wahlverwandtschaft wirken Elasticität oder Cohäsion eines bei der Herstellung des chemischen Gleichgewichts, wie dies den vorhandenen Mengen und Verwandtschaftsgrössen der zur Einwirkung gelangenden Körper entspricht, in Betracht kommenden sich bildenden oder theilweise frei werdenden Körpers mit; bei der Zersetzung der kohlensauren Magnesia durch Schwefelsäure ist die Elasticität der Kohlensäure, bei der Zersetzung der schwefelsauren Thonerde durch Ammoniak die Cohäsion der Thonerde, bei der Zersetzung des essigsauren Baryts durch Schwefelsäure die Cohäsion des schwefelsauren Baryts der die Vollständigkeit der Zersetzung bedingende Umstand. Vollständige Zersetzung ist immer nur das Endresultat einer grossen Reihe chemischer Vorgänge: Herstellung des chemischen Gleichgewichts zwischen den zur Einwirkung kommenden Körpern nach dem Gesetz der chemischen Massen, Störung des Gleichgewichts durch Ausscheidung eines der nun vorhandenen Körper auf Grund der Cohäsion oder der Elasticität, Wiederherstellung des Gleichgewichts zwischen den noch in Berührung unter sich vorhandenen Körpern u. s. f. — Und in entsprechender Weise wurden von Berthollet die Zersetzungen nach doppelter Wahlverwandtschaft aufgefasst: Zwei Verbindungen AB und CD geben bei ihrer Einwirkung auf einander, wenn sich Nichts ausscheidet, vier Verbindungen: AB, AD, BC und CD; bei der Einwirkung von schwefelsaurem Natron auf salpetersaures Kali entstehen die vier Salze wirklich, welche aus den zwei vorhandenen Säuren und den zwei Basen sich bilden können, und sind nach einem Verhältniss, welches wiederum durch die Mengen und die Verwandtschaftsgrössen der hier in Betracht kommenden Körper bedingt ist, in der Flüssigkeit, so dass zwischen ihnen chemisches Gleichgewicht herrscht, enthalten. Eine Störung dieses Gleichgewichtes, und damit vollständige gegenseitige Zersetzung der angewendeten Salze, kann wiederum dadurch veranlasst werden, dass Cohäsion oder Elasticität Etwas von dem zur Herstellung dieses Gleichgewichtes Dienenden sich ausscheiden und der chemischen

Action entziehen lässt. Bei der Einwirkung von schwefelsaurem Natron auf salpetersauren Baryt sind im ersten Augenblick schwefelsaures Natron und salpetersaurer Baryt, salpetersaures Natron und schwefelsaurer Baryt in der Flüssigkeit enthalten, aber die Ausscheidung des unlöslichen letzteren Salzes lässt, da nun das Gleichgewicht gestört ist, die drei übrigen Salze wiederum Umsetzung zur Herstellung des Gleichgewichts unter Bildung einer neuen Menge schwefelsauren Baryts erleiden, welche wiederum ausgeschieden wird, und so fort, bis alle Schwefelsäure oder aller Baryt in Form von schwefelsaurem Baryt der chemischen Action entzogen ist. Ebenso ist bei der Zersetzung der schwefelsauren Thonerde durch kohlensaures Alkali es die stetige Ausscheidung der Thonerde durch die Cohäsion derselben und der Kohlensäure durch die Elasticität derselben, welche die Vollständigkeit der Zersetzung ermöglicht; und so wirkt in allen Fällen, wo durch sogenannte Wahlverwandtschaft vollständige Zersetzung erfolgt, nicht bloss die Verschiedenheit der in Betracht kommenden Verwandtschaftsgrössen sondern auch die Cohäsion und die Elasticität solcher Körper, welche in der die Einwirkung vermittelnden Flüssigkeit gelöst bleiben müssten, damit sich ein dauerndes Gleichgewicht herstelle, ganz wesentlich für diesen Erfolg.

Wenn man mit Berthollet in Betracht zieht, wie die sogenannte Cohäsion und die Elasticität der Körper für die Enderfolge chemischer Einwirkungen von Einfluss sind, wie die Cohäsion desselben Körpers sich verschiedenen Flüssigkeiten gegenüber verschieden äussern (derselbe Körper in einer Flüssigkeit unlöslich in einer andern leicht löslich sein kann) und wie für denselben Körper Cohäsion und Elasticität sich noch sonst z. B. je nach der Temperatur ändern können: so lassen sich Erscheinungen der sogenannten reciproken Verwandtschaften in einfacherer Weise auffassen, welche schwieriger zu erklären sind, so lange man ausschliesslich die Grössen der Verwandtschaften der in Einwirkung kommenden oder in den zur Einwirkung gebrachten Substanzen enthaltenen Körper zur Grundlage der Erklärung nehmen will. Wenn bei Einwirkung der Essigsäure auf kohlensaures Kali in wässeriger Lösung sich essigsaures Kali bildet und Kohlensäure sich entwickelt, bei Einwirkung von Kohlensäure auf essigsaures Kali in weingeistiger Lösung kohlensaures Kali ausgeschieden wird, so beruht es im ersteren Fall auf der Elasticität der Kohlensäure, im zweiten Fall auf der sogenannten Cohäsion des kohlensauren Kalis (dem Weingeist gegenüber), dass der zunächst eintretende Erfolg: Theilung des Kalis zwischen der Essigsäure und Kohlensäure nach dem Verhältniss der chemischen Massen derselben, nach und nach zu diesen so verschiedenen Endresultaten sich umändert. Freilich kann man hier fragen, weshalb die Kohlensäure nicht auch den in Wasser gelösten essigsauren Kalk unter Ausscheidung unlöslichen kohlensauren Kalks zersetzt; die Berthollet'sche Lehre giebt hierfür keine Erklärung. — Die Löslichkeit verschiedener Salze ändert sich mit der Temperatur in sehr ungleichem Grade; die des Chlornatriums ändert sich nur sehr wenig, die des schwefelsauren Natrons vermindert sich aber bei sinkender Temperatur rasch, wächst bei steigender bis diese 33° C. erreicht, nimmt aber dann wieder ab; die der schwefelsauren Magnesia und die des Chlormagnesiums wächst mit steigender Temperatur stetig. Wenn aus einer Lösung, welche Salzsäure, Schwefelsäure, Natron und Magnesia

enthält, bei 0° und darunter schwefelsaures Natron krystallisirt und Chlormagnesium gelöst bleibt, bei gewöhnlicher Temperatur hingegen Chlornatrium und schwefelsaure Magnesia krystallisiren, über 50°C. endlich wieder schwefelsaures Natron auskrystallisirt, so beruht dies darauf, dass aus den vier in jener Flüssigkeit zunächst enthaltenen Salzen: schwefelsaures Natron, schwefelsaure Magnesia, Chlornatrium und Chlormagnesium, sich immer das unter den obwaltenden Umständen wenigst lösliche Salz ausscheidet und dann die drei übrigen Salze stets wieder unter Neubildung des ersteren ein Gleichgewichtsverhältniss herzustellen streben. — Wenn bei gewöhnlicher Temperatur (in Lösung) sich salpetersaurer Kalk und kohlensaures Ammoniak zu kohlensaurem Kalk und salpetersaurem Ammoniak umsetzen, bei höherer Temperatur die Einwirkung der beiden letzteren Salze wieder die beiden ersteren ergiebt, so ist es auch im ersten Fall die Ausscheidung des unlöslichen kohlensauren Kalks, im zweiten die des sich verflüchtigenden kohlensauren Ammoniaks, auf was es beruht, dass die Einwirkung über das Zusammenbestehen der vier aus den genannten Säuren und Basen möglichen Salze hinausgeht und zu so verschiedenartigen Endresultaten führt.

Bei diesen Ansichten darüber, dass vollständige Zersetzung nie nur durch die Ungleichheit der Verwandtschaftsgrössen, sondern immer unter wesentlicher Mitwirkung von Cohäsion oder Elasticität erfolge, konnte Berthollet die Verwandtschaftsgrössen nicht so, wie es von Bergman und vor diesem versucht worden war, aus den Zersetzungserfolgen ableiten; wohl aber für einige Classen von Körpern aus der Betrachtung, dass eine bestimmte chemische Leistung — die Neutralisirung einer gewissen Menge einer Säure oder einer Basis z. B. — hervorgebracht werde durch die Wirkung eines anderen Körpers mit seiner chemischen Masse (vergl. S. 246). Wenn dieselbe Menge einer Basis neutralisirt wird durch Quantitäten (wasserfrei gedachter) Schwefelsäure und Salpetersäure, welche sich verhalten (nach den neueren Bestimmungen) wie 40 zu 54, und wenn die Verwandtschaft jener Basis zu der Schwefelsäure mit a zu der Salpetersäure mit a' bezeichnet wird, so folge aus der thatsächlich erkannten gleichen chemischen Wirkung von 40 Thln. Schwefelsäure und 54 Thln. Salpetersäure, dass für diese Säuren die chemischen Massen $40 \,.\, a$ und $54 \,.\, a'$ gleich sind, oder dass $\frac{a}{a'} = \frac{54}{40}$. Hier käme der Säure, welche schon früher als die andere austreibend betrachtet wurde, die grössere Verwandtschaft zu der Base zu. Aber keineswegs ergiebt sich dies stets bei der Ermittelung der Verwandtschaftsgrössen auf Grund von Berthollet's Ansicht, dass jeder Körper (Säure oder Base) zu der von mehreren anderen Substanzen (Basen oder Säuren) die grössere Verwandtschaft habe, von welcher er der kleineren Menge für die Aufhebung seiner chemischen Eigenschaften (zum Zweck der Neutralisation) bedürfe. Nach dieser Ansicht kommt z. B. der Magnesia (von welcher 20 Gewichtstheile so viel Säure neutralisiren wie 47 Gewichtstheile Kali) eine grössere Verwandtschaft zu den Säuren zu als dem Kali; dass letzteres desungeachtet die Magnesia aus den Verbindungen mit Säuren abscheidet, wird aus der Cohäsion (Schwerlöslichkeit) der Magnesia erklärt.

Berthollet entwickelte noch Ansichten über die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen, auf welche hier nur kurz einzugehen ist, da ihre Unhaltbarkeit bald erkannt wurde. Nach seiner Ansicht

können sich alle mit Verwandtschaft zu einander begabten Körper nach allen möglichen Verhältnissen mit einander zu chemischen Verbindungen vereinigen, wenn nicht die Cohäsion oder die Elasticität der Verbindung oder eines Bestandtheils den Verbindungsverhältnissen Grenzen setzt, wo dann Verbindung nur nach einem Verhältniss oder innerhalb gewisser Verhältnisse stattfindet. So z. B., wenn einem Verbindungsverhältniss (des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser) eine ganz andere Elasticität und überhaupt andere physikalische Eigenschaften zukommen als den Bestandtheilen, namentlich auch ganz andere Cohäsion; zwei lösliche Körper wie Baryt und Schwefelsäure vereinigen sich nach Einem Verhältniss zu unlöslichem schwefelsaurem Baryt. Ein einziges Verbindungsverhältniss zu einem neutralen Salz existirt auch, wenn dieses sowohl als seine Bestandtheile löslich sind. Ein löslicher Bestandtheil eines Salzes eine Säure z. B., braucht, um in eine unlösliche Verbindung mit einer Basis gebracht zu werden, eine gewisse Menge von der letzteren; aber wenn die Basis selbst eine unlösliche ist, könne sie auch in noch grösserer und sich stetig ändernder Menge in die Zusammensetzung einer aus diesen Bestandtheilen sich zusammensetzenden unlöslichen Verbindung eingehen. Hier sei ein Grenzverhältniss nach einer Seite gegeben; auch nach beiden Seiten können solche Grenzverhältnisse existiren. Für die Ueberwindung der Cohäsion des Eisens bei seiner Verbindung mit Sauerstoff sei auf eine gewisse Menge Eisen eine gewisse Menge Sauerstoff, für die Ueberwindung der Elasticität des Sauerstoffs auf eine gewisse Menge desselben eine gewisse Menge Eisen als die geringste diese Wirkung noch ausübende nothwendig; zwischen diesen beiden Grenzen können sich aber Eisen und Sauerstoff nach jedem Verhältniss zu einer gleichartigen Verbindung vereinigen.

Schon in dem ersten Jahrzehnt dieses Jahrhunderts wurden Berthollet's Ansichten über die Zusammensetzungsverhältnisse der chemischen Verbindungen widerlegt. Namentlich Proust zeigte, dass die Bildung der Oxyde, der Schwefelverbindungen und der Salze ganz allgemein an feste und unveränderliche Verbindungsverhältnisse gebunden ist und dass scheinbare Ausnahmen hiervon nur auf mechanischer Mengung von Verbindungen nach festen Proportionen beruhen. Mit der genaueren Erkenntniss und Anerkennung der stöchiometrischen Gesetze wurden Berthollet's Ansichten über die quantitative Zusammensetzung definitiv beseitigt. Es war dies von Einfluss darauf, dass Berthollet's Verwandtschaftslehre im Ganzen wieder mehr bezweifelt wurde und die ohnehin einfacher erscheinende Bergman'sche Lehre erneute Zustimmung fand; wie denn auch jetzt noch für die meisten chemischen Vorgänge, bei welchen die Zersetzungen und Verbindungen mit grosser Energie und meistens in demselben Sinne vor sich gehen, man eine Erklärung nach den von Bergman ausgesprochenen Ansichten giebt, welche Erklärung allerdings häufig nur eine Umschreibung des empirisch erkannten Vorgangs ist. Aber für viele Fälle, wo sich die Erklärung nicht so leicht lediglich auf Grund gewisser Annahmen über die Verwandtschaftsgrössen geben lässt, und namentlich für die Fälle der sogenannten reciproken Verwandtschaft (vergl. S. 237) hat man das, was Berthollet bezüglich des Einflusses noch anderer Umstände auf das Resultat der chemischen Einwirkung verschiedener Körper unter einander lehrte, nicht zu entbehren oder durch

Anderes zu ersetzen gewusst. Bis in die neueste Zeit ist es noch Gegenstand der Untersuchung der Chemiker, ob und in welchen Fällen die von Berthollet bezüglich der Theilung eines Körpers unter mehrere, mit Verwandtschaft zu ihm begabte Substanzen nach dem Gesetz der chemischen Massen, bezüglich des Einflusses der Cohäsion und der Elasticität u. a. ausgesprochenen Lehren gegründete und in Betracht zu ziehende seien. Es mögen die hauptsächlichsten Punkte, auf welche es hier ankommt, noch Besprechung finden.

Nach Bergman's Lehre könnte man, wenn zwei unter Zersetzung auf einander einwirkende Körper durch Mischung ihrer Lösungen zusammengebracht werden, erwarten, dass die Zersetzung sofort vollständig eintrete. Nach Berthollet hingegen ist jede vollständige Zersetzung das Endergebniss einer Reihe von auf einander folgenden chemischen Vorgängen, deren Verlauf jedenfalls eine gewisse Zeit beansprucht. Man hat darin, dass in der That bei Mischungen von Lösungen solcher Körper die Zersetzung, so weit sich aus der Bildung eines Niederschlags folgern lässt, zu ihrer Vollendung längere Zeit braucht, eine Stütze der Berthollet'schen Lehre gesehen. Aus der Mischung von Schwefelsäure mit verdünnten Lösungen von Kalksalzen scheidet sich z. B. der entstehende schwefelsaure Kalk nur langsam ab, und ebenso erfolgt nach Zusatz von Weinsäure zu salpetersaurem Kali in wässeriger Lösung die Ausscheidung der ganzen Menge des entstandenen sauren weinsauren Kalis erst nach längerer Zeit. — Es ist indessen bezüglich der Zeit, innerhalb deren sich solche Zersetzungen vollenden, nur Wenig genauer bekannt und es ist auch in Frage gestellt, ob nicht ein wenn einmal ausgeschieden unlöslicher Körper vor seiner Ausscheidung schon, mit der Zusammensetzung die er nach seiner Ausscheidung hat, in einer Flüssigkeit gelöst sein könne [1]).

Dass die von Berthollet als Cohäsion bezeichnete Schwerlöslichkeit in vielen Fällen einen entscheidenden Einfluss auf die Verbindungs- und Zersetzungsresultate ausübe, wird anerkannt; als Regel findet sich, dass zwei in Wasser gelöste Salze jedesmal dann sich nach doppelter Wahlverwandtschaft zersetzen, wenn das eine der neuen Salze bei der gerade stattfindenden Temperatur weniger löslich ist, als jedes der beiden ursprünglich angewandten; niemals zersetzt sich ein unlösliches Salz mit einem löslichen zu zwei löslichen. Aber die Deutung der Schwerlöslichkeit als einer physikalischen Eigenschaft, der Cohäsion, ist bestritten worden. Man hat namentlich geltend gemacht, dass die Natur der vorhandenen Flüssigkeit und ihre chemische Verwandtschaft zu dem festen Körper wesentlich bezüglich seiner Löslichkeit oder Unlöslichkeit in Betracht kommt, und nicht ausschliesslich die Cohäsion desselben als die Kraft, mit welcher die gleichartigen Theilchen des festen Körpers zusammenhängen; dass sich nicht annehmen lässt, die letztere Kraft könne für denselben Körper einmal, bei

[1]) Vergl. F. Mohr in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 55, welcher die Löslichkeit eines Körpers als nicht allein von seiner Verwandtschaft zum Lösungsmittel, sondern auch von seiner Anziehbarkeit zu festen Theilen seiner selbst und anderer Körper abhängig betrachtet, und unter diesem Gesichtspunkt erörtert, dass schwer lösliche oder (wenn einmal in den festen Zustand übergegangen) unlösliche Körper, wenn in einer Flüssigkeit gebildet, einige Zeit in derselben gelöst bleiben können, bis ein Theil von ihnen sich abscheidet, wo die Flächenwirkung dieses Theils die raschere Abscheidung des noch gelösten bewirkt.

Einwirkung einer ihn lösenden Flüssigkeit, kleiner, und ein anderesmal, bei Einwirkung einer ihn nicht lösenden Flüssigkeit, grösser sein; dass selbst die eigentliche Cohäsion nur von untergeordnetem Einfluss auf die Löslichkeit sei, sofern bei so beträchtlicher Abänderung der Cohäsion, wie sie bei dem Uebergang eines Körpers aus dem festen in den flüssigen Zustand eintritt, doch die Löslichkeit keine plötzliche Zunahme zeigt[1]. — Man kann es ausserdem als gewiss betrachten, dass ein Körper sich bei einer Zersetzung ebenso vollständig der chemischen Action entziehen kann, wenn er sich im tropfbar-flüssigen Zustand aber unlöslich in der die anderen Substanzen enthaltenden Flüssigkeit ausscheidet, als wenn er im festen Zustand ausgeschieden wird; es war jedenfalls die Annahme nur zweier Zustände, in welchen sich ein Körper der gleichmässigen Einwirkung anderer Substanzen entziehen könne — im festen Zustand wegen seiner Cohäsion und im elastisch-flüssigen Zustand — eine zu beschränkte.

Bezüglich des Einflusses der Elasticität oder des Bestrebens eines Körpers, Gas- oder Dampfzustand anzunehmen, auf den Erfolg der Einwirkung verschiedener Substanzen unter einander, sind ebenfalls Berthollet's Ansichten bestritten worden. Als für sie sprechend betrachtete man früher, dass nach einzelnen Angaben die Ausscheidung eines solchen Körpers aus einer Verbindung dadurch gehindert werden könne, dass man ihm den Raum zur Gasbildung beschränke und ihn dadurch zwinge, in der Einwirkung auf die anderen Substanzen zu beharren[2]. So sollte nach Babinet die Wasserstoffentwickelung bei Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure in geschlossenen Gefässen aufhören, wenn der Druck des Gases bei 10° C. = 13, bei 25° C. = 33 Atmosphären sei; so sollte, wie Berzelius anführte, bei Einwirkung einer etwas verdünnten Säure auf kohlensauren Kalk in einem luftdicht verschlossenen hinlänglich starken Glasgefässe die Zersetzung des kohlensauren Kalks bald aufhören. Aber Faraday bemerkte bereits, dass unter solchen Umständen die Zersetzung nicht aufhöre, sondern nur verlangsamt werde, weil unter dem starken Druck das frei werdende Gas nicht mehr in Blasen aufsteigt, sondern sich an den festen Körper anlegend die Berührung desselben durch die saure Flüssigkeit hindert. L. Gmelin's Versuche ergaben ein ähnliches Resultat: bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Zink in einer verschlossenen sehr starken Glasröhre wurde diese nach einigen Stunden von dem frei werdenden Wasserstoffgas zersprengt, während allerdings eine solche Röhre, wenn man in ihr verdünnte Schwefelsäure auf Zink einwirken liess, noch nach einigen Wochen dem Druck des innen frei gewordenen Gases widerstand (wo die Menge des entwickelten Gases, weil die Quantität der angewendeten Säure zu gering war, zur Zersprengung der Röhre ungenügend sein konnte); bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf überschüssigen kohlensauren Kalk in solchen Röhren zersetzte die erstere das kohlensaure Salz bis zu ihrer Sättigung und die frei werdende Kohlensäure verdichtete

[1]) Gay-Lussac (Annal. d. chim. et de phys. [2.] T. LXX, p. 407; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 201) hat gefunden, dass die Löslichkeit des Cetins, des Paraffins und der festen Fettsäuren in Weingeist mit zunehmender Temperatur stetig wächst, und diese Stetigkeit bei der Temperatur, bei welcher diese Körper schon für sich selbst flüssig werden, durchaus keine Störung erleidet.

[2]) Vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4, Aufl. Bd. I, S. 126.

sich zu einer Flüssigkeitsschicht. L. Meyer[1]) fand bei Versuchen, wo auch Zink mit wässeriger Säure in Glasröhren eingeschmolzen wurde, dass bei den verschiedensten Concentrationen der Schwefelsäure, auch bei Gegenwart grosser Mengen verschiedener schwefelsaurer Salze, und selbst bei Anwendung von Citronen- und Essigsäure der Druck des sich entwickelnden Wasserstoffgases weitaus die von Babinet angegebenen Grenzen überschritt (er stieg bis über 66 Atmosphären bei 0ºC.); es schien indessen bei diesen Versuchen die chemische Einwirkung unter diesen Umständen eine Grenze allerdings insofern zu finden, als auch bei monatelanger Einwirkung von Zink auf wässerige Säure die Flüssigkeit noch sehr stark sauer reagirte. — Es ist noch nicht festgestellt, ob durch Druck die Zersetzung von Verbindungen nach festen Verhältnissen wesentlich verhindert oder nur in der angegebenen Weise verlangsamt werde [2]). Aber man kann, dass kohlensaure Salze durch wässerige Säure auch in geschlossenen Gefässen zersetzt werden, obgleich hier das Entweichen der Kohlensäure verhindert ist, nicht als gegen Berthollet's Lehre sprechend betrachten (wie dies geschehen ist), weil die Kohlensäure sich als in der Flüssigkeit unlösliche Flüssigkeitsschicht abscheidend ebenso vollständig der chemischen Action und dem Beitragen dazu sich entzieht, dass chemisches Gleichgewicht durch Theilung der Base unter die Kohlensäure und die andere Säure nach dem Gesetz der chemischen Massen sich dauernd herstelle, wie wenn sie gasförmig entwiche.

Dass bezüglich der Wirkung verschiedener Substanzen auf denselben Körper einer Substanz das, was ihr an Grösse der Verwandtschaft zu diesem Körper im Vergleich zu einer andern abgeht, durch Vermehrung ihrer Menge ersetzt werden könne, wird ziemlich allgemein für solche Substanzen zugestanden, welchen man nahezu gleich grosse Verwandtschaft zu dem betreffenden Körper beilegt; man erkennt dies an zur Erklärung solcher Fälle reciproker Verwandtschaft, wie deren S. 237 als auf dem Mengenverhältniss der zur Einwirkung kommenden Substanzen beruhend angeführt wurden; man weiss, dass ein Ueberschuss eines Zersetzungsmittels oft Wirkungen hervorbringt, die bei Anwendung einer kleineren Menge desselben gar nicht wahrnehmbar werden. Aber dass immer, wo zwei mit Verwandtschaft zu einem Körper begabte Substanzen auf diesen einwirken, eine Theilung desselben unter sie nach dem Verhältniss ihrer chemischen Massen (vergl. S. 246) eintrete, ist vielfach bestritten worden. Man hat einzelne Thatsachen als ganz bestimmt dagegen sprechend angeführt, in welchen man z. B. ob Eine Säure oder auch etwas von einer andern Säure frei sei, durch verschiedene Reactionen beurtheilen zu können glaubte. Freie

[1]) Pogg. Annal. Bd. CIV, S. 189.

[2]) Neuere Versuche, inwiefern Druck die zersetzende Wirkung eines gasförmigen Körpers auf Verbindungen begünstige, sind namentlich von Beketoff (Compt. rend. T. XLVIII, p. 442; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 312) und von Favre (Compt. rend. T. LI, p. 827) bekannt geworden. Es scheint hiernach, dass Wasserstoff unter starkem Druck allerdings reducirend auf Silbersalze einzuwirken vermag, auf welche er unter gewöhnlichem Druck keine oder nur schwache zersetzende Wirkung ausübt. — Nach Favre findet unter verstärktem Druck bis zu 86 Atmosphären noch Zersetzung der verdünnten Schwefelsäure durch Zink statt, doch verlangsamt; die durch die Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure entwickelten Gase sind selbst unter einem Druck von 70 bis 80 Atmosphären ohne Einwirkung auf einander.

Schwefelsäure färbt Lackmustinctur zwiebelroth, freie Borsäure weinroth; bei succesivem Zusatz von Schwefelsäure zu einer Lösung von borsaurem Natron giebt die Flüssigkeit mit Lackmustinctur erst nur die weinrothe Färbung, bis die zugesetzte Schwefelsäure die zur Neutralisation des Natrons nöthige Menge beträgt, und dann bei Zusatz von noch mehr Schwefelsäure zwiebelrothe; wird eine noch so grosse Menge von Borsäurelösung zu einer Lösung von schwefelsaurem Kali gesetzt, so giebt doch die Flüssigkeit mit Lackmustinctur nur weinrothe, nicht zwiebelrothe Färbung, während die letztere auf Zusatz einer sehr geringen Menge freier Schwefelsäure sich zeigt. Es beweisen solche Versuche allerdings, dass die Borsäure bei Temperaturen, wo ihre gesättigte Lösung die weinrothe Färbung mit Lackmustinctur giebt, keine durch die zwiebelrothe Färbung der Lackmustinctur sich verrathende Spur Schwefelsäure aus der Verbindung der letzteren mit Alkali auszutreiben vermag, und dass, so weit dies Criterium der Lackmusröthung es beurtheilen lässt, eine Theilung des Alkalis unter die Schwefelsäure und Borsäure, so dass etwas von der ersteren (wenn genug Alkali zugegen ist) frei bliebe, nicht stattfindet. Es lässt sich nicht entscheiden, ob bei höheren Temperaturen, wo die Löslichkeit der Borsäure in Wasser grösser ist und diese Säure also mit grösserer chemischer Masse wirken könnte, das Verhalten derselben der Schwefelsäure gegenüber noch das gleiche ist, da eine in der Hitze gesättigte wässerige Borsäurelösung mit Lackmustinctur auch zwiebelrothe Färbung giebt. — Andere Fälle sind mit verschiedenem Resultate von verschiedenen Chemikern betrachtet worden, je nach dem Wege, den sie zur Entscheidung einschlugen, ob ein Körper in einer Flüssigkeit nur mit derjenigen von zwei Substanzen vereinigt sei, zu welcher er die grössere Verwandtschaft hat, oder unter beide nach dem Verhältniss ihrer chemischen Massen vertheilt. Dass z. B. keine Theilung einer Base unter sogenannte ungleich starke Säuren eintrete, hat man [1]) daraus gefolgert, dass phosphorsaures Eisenoxyd in Salzsäure aber nicht in Essigsäure löslich ist und dass es doch aus seiner salzsauren Auflösung durch essigsaures Kali vollständig gefällt wird; bei einer Theilung des Kalis zwischen Salzsäure und Essigsäure sei aber zu erwarten, dass ein Theil der Salzsäure frei bleibe und einen Theil des phosphorsauren Eisenoxyds gelöst behalte. Der Vorgang ist indessen kein einfacher und sehr verschiedenartiger Betrachtung fähig. Mit grösserer Wahrscheinlichkeit sprechen im Gegentheil einzelne Thatsachen für eine Theilung eines Körpers unter zwei Substanzen, welchen man gewöhnlich für die Versuchsumstände ziemlich ungleiche Verwandtschaft zu jenem Körper zuschreibt [2]). Eine Lösung von phosphorsaurem Eisenoxyd in Salzsäure zeigt eine so blasse auf Zusatz von mehr Salzsäure an Intensität zunehmende Färbung, dass es wahrscheinlich ist, es sei nicht alles Eisen als Chlorid oder salzsaures Oxyd, sondern ein Theil als phosphorsaures Oxyd gelöst, und um so mehr von dem Eisenoxyd an die Salzsäure gebunden, um je grösser die relative Menge der letzteren ist. In einzelnen Fällen erscheint eine quantitative Bestimmung, nach welchem

[1]) Gay-Lussac, in den Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIX, p. 323; T. LXX, p. 416; L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 149.

[2]) Vergl. Gladstone, Journ. of the Chemical Society Vol. XV, p. 302; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 449.

Verhältniss ein Körper unter zwei Substanzen in einer Flüssigkeit vertheilt sei, als möglich. Nicotin dreht z. B. die Polarisationsebene des Lichtes stark nach Links, zeigt aber in Verbindung mit Salzsäure kein Rotationsvermögen. Wenn 1 Aeq. Nicotin mit 1 Aeq. Chlorammonium in Lösung gemischt ist, hat diese ein geringeres Rotationsvermögen als dem darin enthaltenen Nicotin für sich zukommt; ein Theil des Nicotins ist somit in dieser Flüssigkeit an Salzsäure gebunden oder (das Chlorammonium in der Lösung als salzsaures Ammoniak betrachtet) die Salzsäure in der Flüssigkeit unter das Nicotin und das Ammoniak getheilt. Eine schwächere Abnahme des Rotationsvermögens wird bewirkt durch Zusatz von 1 Aeq. Chlornatrium an der Stelle des Chlorammoniums; also wird bei Einwirkung von 1 Aeq. Nicotin auf 1 Aeq. Chlornatrium in wässeriger Lösung weniger von dem Salz zersetzt als bei Einwirkung von 1 Aeq. Nicotin auf 1 Aeq. Chlorammonium. Genauere Bestimmungen, wie für dieselben Körper das Verhältniss, in welchem sie unter einander verbunden seien, je nach den relativen Mengen, in welchen sie auf einander einwirken, verschieden sei, liegen noch nicht vor.

Die Frage, ob bei der Mischung zweier Salze mit verschiedenen Säuren und Basen sich stets, dem entsprechend was Berthollet über die Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft lehrte, vier Salze bilden, ist der Gegenstand sehr zahlreicher Discussionen und Untersuchungen gewesen [1]). Zu dieser Frage steht schon Einzelnes, was in dem zunächst Vorhergehenden angeführt wurde, in Beziehung. Sehr verschiedene Eigenschaften der Lösungen hat man zu benutzen versucht, um Anhaltspunkte zu gewinnen zur Beurtheilung, wie und in welchem Verhältniss die Säuren und die Basen in ihnen vereinigt seien. Man hat namentlich aus der Färbung der Mischungen von Salzlösungen hierauf zu schliessen gesucht. Wenn eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd durch Zusatz einer Lösung von essigsaurem Natron geröthet wird, so lässt sich daraus ersehen, dass essigsaures Eisenoxyd gebildet wird, aber nicht ob gemäss Bergman's Lehre gegenseitige Zersetzung nach doppelter Wahlverwandtschaft sofort vollständig vor sich gehe, oder ob gemäss Berthollet's Lehre in der Flüssigkeit die vier Salze: schwefelsaures Eisenoxyd, schwefelsaures Natron, essigsaures Eisenoxyd und essigsaures Natron enthalten seien und in welchem Verhältniss. Aber aus der je nach dem Gehalt an einem Salz wechselnden Intensität der Färbung der Mischungen von verschiedenen Salzlösungen glaubte man auf eine solche Bildung von vier Salzen, deren Mengenverhältniss mit den zur Einwirkung gebrachten Quantitäten der ursprünglichen Salze ein veränderliches sei, schliessen zu dürfen. Aus der Intensität der Färbung einer Flüssigkeit, in welcher 3 Aeq. Schwefelcyankalium mit 1 Aeq. salpetersaurem Eisenoxyd gemischt sind, hat

[1]) Ueber die gegenseitige Zersetzung von Salzen in Lösungen vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I. S. 119 f., 148 f. Von neueren diesen Gegenstand betreffenden Abhandlungen: Malaguti, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 198; dann daselbst T. LI, p. 328; Gladstone, Philos. Magaz. [4.] Vol. VII, p. 372; dann daselbst Vol. IX, p. 535; dann im Chem. Soc. Quart. Journ. Vol. IX, p. 144; dann daselbst Vol. XV, p. 302; Margueritte, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 304; sodann im Journ. d. pharm. [3.] T. XXVII, p. 21; Reynoso, Compt. rend. T. XLI, p. 278; Tissier, daselbst T. XLI, p. 362; dann im Institut 1859, p. 158.

man geschlossen, dass hier keineswegs beide Salze sich vollständig zu Schwefelcyaneisen und salpetersaurem Kali zersetzen; Zusatz von mehr Eisensalz sowohl als von mehr Schwefelcyankalium bewirkt intensivere Röthung der Flüssigkeit, und zwar ändert sich die Farbenintensität mit dem Mischungsverhältniss stetig, ohne dass bei einem bestimmten Mischungsverhältniss sich plötzlich Aenderungen in der Färbung zeigen. Aus den Beziehungen der Färbung einer Schwefelcyaneisen enthaltenden Lösung zum Gehalt an demselben hat man weiter geschlossen, dass selbst bei Zusatz eines sehr grossen Ueberschusses von Schwefelcyankalium zu salpetersaurem Eisenoxyd noch ein Theil des letzteren unzersetzt bleibe; aus allen solchen Resultaten, dass bei der Mischung zweier Salze, wenn sich Nichts ausscheidet oder verflüchtigt, sich gewöhnlich die verschiedenen Säuren und Basen zu vier Verbindungen nach Verhältnissen anordnen, welche von den relativen Mengen der Salze und den Grössen der Verwandtschaften ihrer Bestandtheile abhängig sind. Als Beweis dafür, dass in einer Lösung verschiedener Salze sich derselbe Gleichgewichtszustand herstellt, wie auch die Bestandtheile der Salze ursprünglich gruppirt gewesen sein mögen, hat man gleichfalls die Resultate von Versuchen, bei welchen der Einfluss auf die Intensität der Färbung einer Flüssigkeit bestimmt wird, angeführt: eine Lösung von schwefelsaurem Kali und salpetersaurer Magnesia, und eine ebensoviel von jeder Säure und Base enthaltende Lösung von salpetersaurem Kali und schwefelsaurer Magnesia bringen z. B. unter sonst gleichen Umständen bei Zusatz zu einer Lösung von Schwefelcyaneisen eine gleiche Schwächung der Färbung derselben hervor, obgleich schwefelsaures Kali für sich in dieser Beziehung eine erheblich grössere Wirkung ausübt als salpetersaures Kali. — Man hat die Diffusion zur Entscheidung jener Frage in Anwendung gebracht. Bei Versuchen, wo eine Lösung von gleichen Aequivalenten Chlornatrium und salpetersaurem Baryt in überstehendes Wasser diffundirte und die obere Flüssigkeitsschicht nach einiger Zeit analysirt wurde, ergaben sich Resultate, welche dafür sprachen, dass in der ursprünglichen Lösung theilweise Zersetzung der angewendeten zwei Salze stattgefunden habe und vier Salze (Chlornatrium und Chlorbarium, salpetersaures Natron und salpetersaurer Baryt) von ungleichem Diffusionsvermögen enthalten gewesen seien. — Man hat die Löslichkeitsverhältnisse der Salze, und solcher Salze die sich aus gewissen in Lösung gemischten bilden können, in Betracht gezogen, und z. B. daraus, dass eine gesättigte Lösung von chlorsaurem Kali nach Zusatz von Chlornatrium neue Mengen des ersteren lösen kann — und zwar nach Zusatz von einer dem Gewicht des ursprünglich die Lösung sättigenden chlorsauren Kalis äquivalenten Menge Chlornatrium mehr, bei Zusatz von mehr und mehr Chlornatrium mehr und mehr chlorsaures Kali — geschlossen, dass das chlorsaure Kali bei dem Eingehen von Chlornatrium in seine Lösung Zersetzung zu leichter löslichem chlorsauren Natron und Chlorkalium erleide, und dass diese Zersetzung in um so erheblicherem Grade stattfinde, als die relative Menge des zugesetzten Chlornatriums beträchtlicher ist. Für die Beurtheilung der Beweiskraft solcher Versuche ist indessen zu berücksichtigen, dass eine Vermehrung der Löslichkeit eines Salzes auch durch Zusatz eines andern Salzes bewirkt werden kann, welches keiner Umsetzung mit dem ersteren fähig ist; eine gesättigte wässerige Lösung von salpetersaurem Bleioxyd löst

z. B. nach Zusatz von salpetersaurem Kali neue Mengen des ersteren Salzes. Dafür, dass in einer gemischten Lösung zweier Salze die vier möglichen Salze in einem Gleichgewichtszustand enthalten sind, welcher von den Verwandtschaftsgrössen und von den relativen Mengen der Salze abhänge und mit den letzteren sich ändere, hat man noch andere Versuche angeführt: aus einer gesättigten Lösung von Chlorblei in wässerigem essigsauren Natron wird z. B. sowohl auf Zusatz von einfach-essigsaurem Bleioxyd als von Chlornatrium Chlorblei ausgeschieden.

Man kann wohl als das, was jetzt von den meisten Chemikern als das Wahrscheinlichste betrachtet wird, aussprechen: Eine Theilung eines Körpers A unter zwei andere mit Verwandtschaft zu ihm begabte B und C in einer Lösung, aus welcher sich Nichts unlöslich oder elastisch-flüssig ausscheidet, nach Berthollet's Gesetz der chemischen Massen erfolgt dann, wenn die Grössen der Verwandtschaft zwischen A und B und zwischen A und C nicht in hohem Grad verschieden sind; wenn im Gegentheil letzteres nämlich überwiegend grosse Verschiedenheit in den Verwandtschaftsgrössen, stattfindet, können alle Wirkungen der Lösung so sein, wie wenn nach Bergman's Ansicht A nur mit einem der beiden Körper B und C — dem, zu welchem A die grössere Verwandtschaft hat — verbunden wäre. Und ebenso bezüglich der Frage, wie in solcher Lösung zweier Salze AB und CD, aus welcher sich Nichts ausscheidet, die Bestandtheile der Salze gruppirt seien: nach Berthollet's Ansicht zu vier Salzen AB, AD, BC und CD, wenn die in Wirksamkeit kommenden Verwandtschaften nicht in hohem Grad verschieden sind; im letzteren Fall aber, mindestens soweit aus dem Verhalten der Flüssigkeit erschlossen werden kann, Bergman's Lehre entsprechend, entweder die zwei Salze AB und CD unzersetzt oder aber zu zwei neuen Salzen AD und BC vollständig zersetzt in sich enthaltend. Bergman's Ansicht wäre hiernach die für Fälle, wo in hohem Grad ungleiche Verwandtschaftskräfte wirken, zulässige; Berthollet's Betrachtungsweise die für Fälle, wo Verwandtschaftskräfte von geringerer Verschiedenheit in Betracht kommen, nicht zu vernachlässigende. Was Bergman als das Resultat der Einwirkung mehrerer Körper betrachtet, wäre eine bei grosser Verschiedenheit der Verwandtschaftsgrössen anzunehmende Grenze für das, was nach Berthollet eintreten kann, und zugleich ist es selbst dann, wenn diese Grenze nicht ganz erreicht wird, sehr häufig der einfachste Ausdruck für das Verhalten, welches eine gemischte Lösung solcher Körper wirklich zeigt[1]).

[1]) Nach Bunsen (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 137) findet sich für Gase ein Satz nicht bestätigt, welcher sich aus der Berthollet'schen Verwandtschaftslehre ableiten liesse: dass nämlich bei der Einwirkung von zwei oder mehreren in Ueberschuss vorhandenen Körpern B, B' ... auf einen Körper A die Mengen der ersteren, welche mit dem letzteren Körper in Verbindung treten, den Producten aus den Verwandtschaftsgrössen derselben zu A in ihre relativen Massen proportional seien, sofern nach diesem Satze für eine stetige Aenderung des Verhältnisses, in welchem man B und B' dem Körper A darbietet, auch eine stetige Veränderung des Verhältnisses zwischen den Quantitäten zu erwarten wäre, welche von B und von B' durch A in chemische Verbindung gebracht werden. Dieses Verhältniss ändert sich aber unter diesen Umständen nach Bunsen's Versuchen, wenn man die Verbindungserscheinungen in Gasgemischen vollkommen gleichzeitig vor sich gehen lässt, nicht stetig, sondern der Körper A (Sauerstoff z. B.) wählt von den Körpern B und B' (Kohlenoxyd und Wasserstoff z. B.) zur Verbindung (zu Kohlensäure und Wasser) stets nur solche Mengen aus, welche in einem einfachen stöchiometrischen Verhältniss zu einander stehen, so dass neben

Die Bestimmung der Grösse der Verwandtschaft zwischen zwei Substanzen ist, seitdem man die Mitwirkung von Unlöslichkeit und Flüchtigkeit für die Erfolge von Verwandtschafts- und namentlich Zersetzungserscheinungen anerkennt, etwas zurückgetreten im Vergleich mit jener Zeit, wo man jede Abscheidung einer Substanz aus einer Verbindung dadurch, dass ihre Verwandtschaft zu dem andern Bestandtheil der des einwirkenden Körpers zu dem letzteren an Grösse nachstehe, erklärte und aus solchen Zersetzungen die relativen Verwandtschaftsgrössen mit Sicherheit wenigstens der Reihenfolge nach ableiten zu können glaubte. Man ist jetzt bezüglich der Bestimmung von Verwandtschaftsgrössen, was relative betrifft und in der Vergleichung mit anderen Kräften, vorsichtig geworden und keines der Verfahren, nach welchen man solche Bestimmung versucht, ist in grösserer Ausdehnung, zur Erzielung vergleichbarer Zahlen für alle verschiedenartigen Stoffe in ihrer Einwirkung auf einander versucht oder auch nur als anwendbar hingestellt worden. Es mögen hier noch die verschiedenen Gesichtspunkte, von welchen man für die Ermittelung der Verwandtschaftsgrössen auszugehen suchte, zusammengestellt werden.

Viele Chemiker sind noch der Ansicht, die relativen Grössen der Verwandtschaft lassen sich aus Zersetzungserscheinungen, namentlich wenn man diese als durch die etwa statthabenden Ausscheidungen nicht erheblich beeinflusst anzusehen habe (wo aber dem individuellen Ermessen viel anheim gegeben ist), in der S. 243 f. besprochenen Weise ableiten. Auf das Verhältniss der Grössen der Verwandtschaften, welche zwei Substanzen zu einem und demselben dritten Körper haben, aus dem Verhältniss der Quantitäten beider Substanzen zu schliessen

1, 2, 3 Atomen der einen Verbindung stets 1, 2, 3 Atome der andern Verbindung entstehen; das Mengenverhältniss von B und B' kann innerhalb gewisser Grenzen sich ändern, ohne dass das atomistische Verhältniss der sich bildenden Verbindungen ein anderes wird, aber bei Ueberschreitung dieser Grenzen springt dieses Verhältniss plötzlich in ein anderes um. — Wirkt ein Körper A reducirend auf eine im Ueberschuss vorhandene Verbindung BC ein, so dass C unter Bildung einer Verbindung AB frei wird, so ist, wenn C auf die neugebildete Verbindung reducirend zurückwirken kann, das Endresultat der Zersetzung ein solches, dass der reducirte Theil von BC gegen den nicht reducirten in einem einfachen Atomverhältniss steht, und auch bei diesen Reductionen kann die Menge des einen Gemengtheils ohne Aenderung des vorhandenen Atomverhältnisses bis zu einer gewissen Grenze vermehrt werden, über welche hinaus dann ebenfalls sprungweise Aenderungen desselben, aber immer nach kleinen rationellen Zahlen entstehen. Bei der Reduction des Wasserdampfes durch glühende Kohlen wird nicht alle Kohle zu Kohlensäure oxydirt, sondern die Einwirkung bleibt auf dem Punkte stehen, wo neben 4 Vol. Wasserstoff genau 1 Vol. Kohlensäure und 2 Vol. Kohlenoxyd gebildet sind; bei der unvollkommenen Verbrennung von Cyan entstehen neben frei werdendem Stickstoff Kohlensäure und Kohlenoxyd gleichfalls in einfachem Volumverhältniss; bei der Verbrennung eines Gemisches von Kohlensäure mit Wasserstoff und Sauerstoff zeigt sich, dass der reducirte Theil der Kohlensäure zu dem nicht reducirten in einem einfachen, wenn auch je nach dem Mengenverhältniss der Gase wechselnden Volumverhältniss steht. — Darüber dass Bunsen's Resultate sich zur Berthollet'schen Theorie mehr ergänzend als widersprechend verhalten vergl. Marignac, in den Archives des sciences physiques et naturelles T. XXIII, p. 87. — Darüber, dass Aehnliches sich auch bei der Bildung von Verbindungen in tropfbaren Flüssigkeiten zeige z. B. die aus einer gemischten Lösung von Kalk und Baryt durch Kohlensäure oder von Chlorbarium und Chlorcalcium durch kohlensaures Natron entstehenden Niederschläge die Basen in anderen Verhältnissen als die angewendete Lösung, und zwar in sprungweise sich ändernden und einfachen Verhältnissen enthalten, vergl. Debus, in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 103; Bd. LXXXVI, S. 156 und Bd. LXXXVII, S. 238.

(vergl. S. 245 u. 249), welche sich diesem dritten Körper gegenüber als chemisch-gleichwerthig erweisen, hat man aufgegeben; man betrachtet das Verhältniss der Verwandtschaftsgrössen als unabhängig von dem Verhältniss der Aequivalentgewichte, letzteres Verhältniss als mit den Atomgewichten in Zusammenhang stehend, während man den relativen Gewichten der Atome der verschiedenen Körper jetzt keinen Einfluss auf die chemische Anziehung, welche diese Atome auf andere Atome äussern können, beilegt.

Als man die chemischen Vorgänge wesentlich als elektrische und als Ursache der Verwandtschaft die Anziehung der entgegengesetzten Elektricitäten betrachtete (vgl. S. 240 f.), schien in der Ermittelung der elektrischen Verhältnisse der Körper die Grundlage zur Bestimmung der Verwandtschaftsgrössen gegeben zu sein. Die sogenannte elektrische Spannungsreihe coïncidirt aber nicht mit der Verwandtschaftsreihe wie man sie z. B. für die Elemente in Beziehung auf einen bestimmten Körper den Sauerstoff z. B. annimmt; die Versuche, dies zu erklären, waren mehr Umschreibungen dafür, dass diese Coïncidenz fehlt, und Aeusserungen der Anerkennung, dass die auf chemischer Verwandtschaft beruhenden Vorgänge sich keineswegs aus dem, was die Physik über die elektrischen Verhältnisse der Körper feststellt, in consequenter Weise erklären lassen. — Auch was in neuerer Zeit darüber erkannt wurde, welche ungeheuren Kräfte bei einer chemischen Scheidung, wie sie durch die Elektrolyse einer Verbindung hervorgebracht wird, in Wirksamkeit treten, und die Vergleichung der bei der Elektrolyse wirkenden Kraft mit einem mechanischen Auseinanderreissen der in der Verbindung enthaltenen ungleichartigen Atome, hatte nicht die Messung der Grösse der Verwandtschaft zum Gegenstand [1]).

Es wurde oben (S. 252) einiger Angaben erwähnt, nach welchen die Zersetzung gewisser Verbindungen unter Ausscheidung eines Bestandtheils derselben im gasförmigen Zustand durch Druck verhindert werden kann. Man hat vorgeschlagen, den Druck, welcher die Zersetzung einer solchen Verbindung nicht mehr eintreten lasse, als Maass der Verwandtschaft zu betrachten, welche die Zersetzung, wenn sie vor sich geht, bewirkt. In Ausführung gekommen ist dieser Vorschlag kaum; es wurde schon oben erinnert, dass überhaupt darüber, ob Druck chemische Zersetzung verhindern könne, Nichts Sicheres bekannt ist.

Viele Verbindungen sind durch Wärme zersetzbar. Man hat die Intensität der Wärme, bei welcher Zersetzung einer Verbindung vor sich geht, als Maass der Verwandtschaft betrachten wollen, welche die Bestandtheile der Verbindung zusammenhält [2]). Das Princip dieser Ermittelung der Verwandtschaftsgrössen zugegeben, erhält man leicht für gewisse Gruppen von Körpern die Reihenfolge, in welcher sie nach der Grösse der Verwandtschaft zu derselben Substanz geordnet stehen (verschiedene Hydrate, verschiedene kohlensauren Salze u. a. verlieren das Wasser oder die Kohlensäure bei ungleich hohen Temperaturen); misslicher sieht es auch dann mit dem gleichfalls gewagten Versuch aus, als Maass der Grösse der Verwandtschaft einer flüchtigen Substanz zu einer fixen die Differenz zwischen den Temperaturen zu betrachten, bei welchen die erstere Substanz im freien Zustand und

[1]) Vergl. Weber u. Kohlrausch in Pogg. Annal. Bd. XCIX, S. 10.
[2]) Vergl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 134.

wenn in Verbindung mit der letzteren den elastisch-flüssigen Zustand annimmt. Man hat auch versucht, einen Ausdruck der Grösse der Verwandtschaft, mit welcher flüchtige Substanzen in Verbindungen (Wasser z. B. in den Verbindungen mit Salzen) gebunden sind, auf die Betrachtung zu gründen, bei welcher Temperatur eine solche Substanz aus der Verbindung entweicht und einer wie hohen Quecksilbersäule dabei die Spannkraft ihres Dampfes das Gleichgewicht hält d. h. die Verwandtschaft mit dem Druck einer Quecksilbersäule zu vergleichen [1]). Für alle diese Versuche liegt ein Hinderniss darin, dass sie die Verwandtschaft zweier Substanzen zu einander als eine constante Grösse betrachten, zu deren Ueberwindung ein mehr oder minder hoher Hitzgrad genügen könne. Verwickelter wird die Betrachtung, wenn man eine Aenderung der Grösse der Verwandtschaft zwischen zwei Substanzen mit der Temperatur annimmt; und diese Annahme lässt sich nach dem, wie die Wärme Verbindungen einleiten kann (vergl. S. 230 u. 236), nicht wohl abweisen.

Etwa von dem Jahre 1840 an hat man die Wärmeentwickelungen bei der Bildung von Verbindungen für eine grössere Zahl derselben zu bestimmen gesucht. Die ersten Versuche in dieser Richtung ergaben Manches, was später als irrig erkannt wurde; bald wurde behauptet, die Wärmemenge, welche eine und dieselbe Säure bei der Verbindung mit verschiedenen Basen entwickele, sei stets gleich gross, bald dass bei der Verbindung äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Säuren mit derselben Basis gleich viel Wärme frei werde. In dem Maasse, als die Bestimmungen der Wärmeentwickelung genauer und weiter ausgedehnt wurden, erkannte man für eine wachsende Zahl von Fällen, dass ein Körper zu derjenigen unter mehreren mit ihm verbindbaren Substanzen die grösste Verwandtschaft zeigt, durch deren Verbindung mit ihm auch die grösste Wärmemenge entwickelt wird; man begann (etwa um 1844) die bei Verbindungen statthabende Wärmeentwickelung als ein Maass der chemischen Verwandtschaft zu betrachten. Vieles spricht für die Zulässigkeit dieser Betrachtungsweise, wenn auch zahlreiche Punkte, namentlich was die Schwankungen betrifft welche für die Grösse der Verwandtschaft zwischen denselben Körpern bei verschiedenen Temperaturen möglich zu sein scheinen, noch nicht aufgeklärt sind. Es können hier nicht specieller die Einzelbestimmungen, welche für die Wärmeentwickelung bei chemischen Vorgängen erhalten worden sind, mitgetheilt werden (vergl. Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen), und es lässt sich deshalb hier noch nicht in speciellerer Weise an Beispielen zeigen, wie der eben angeführte allgemeinere Satz in einer Menge von Fällen zutrifft [2]).

Man versteht unter Verwandtschaftsgrösse eines Körpers manchmal etwas Anderes als die Intensität, mit welcher er einen an-

[1]) Vergl. Mitscherlich's Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, 1. Abthl. S. 562 u. 566.

[2]) Am Umfassendsten sind die Grundzüge eines thermochemischen Systems entwickelt von Thomsen, welcher von den Grundsätzen ausgeht, dass die Intensität der chemischen Kraft in demselben Körper bei unveränderter Temperatur dieselbe ist und dass die ganze durch eine chemische Wirkung erzeugte Wärmemenge ein Maass für die bei dem Process entbundene chemische Kraft ist. Vgl. dessen Abhandlungen in Poggend. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 349, Bd. XC, S. 261, Bd. XCI, S. 83 u. Bd. XCII, S. 34; im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 141 u. XCII, S. 178, auch in Liebig u. Kopp's Jahresber. f. 1853, S. 30 u. f. 1854, S. 29.

deren Körper anzieht; nämlich den Ausdruck dafür, mit wieviel von gewissen anderen Substanzen, nach Atomen und Aequivalenten derselben ausgedrückt, sich 1 Atom eines Körpers vorzugsweise zu vereinigen vermag. Dem Ausdruck: Verwandtschaftsgrösse in dem letzteren Sinne, sind synonym die Bezeichnungen: Atomigkeit, Aequivalentigkeit, Basicität. Für Wasserstoff das Atomgewicht gleich dem Aequivalentgewicht gesetzt, vermag z. B. 1 At. Chlor oder 1 At. Cyan 1 At. Wasserstoff in Verbindung zu bringen; 1 At. Sauerstoff, wenn man das Atomgewicht dieses Körpers den neueren Ansichten folgend 16mal so gross setzt als das des Wasserstoffs, 2 At. Wasserstoff; 1 At. Stickstoff 3 At. Wasserstoff; man sagt, die Verwandtschaftsgrösse des Stickstoffatomes sei dreimal, die des Sauerstoffatomes (wenn man ihm die eben angegebene Grösse beilegt) zweimal so gross als die des Chloratoms. Ein Atom Aethylen C_4H_4 vermag sich mit 2, ein Atom Aethyl C_4H_5 mit 1 Atom Chlor zu verbinden; man sagt, dass die Verwandtschaftsgrösse des Aethylenatoms die doppelte von der des Aethylatoms sei. Das Maass, mit welchem man die Verwandtschaftsgrösse verschiedener Körper in diesem Sinne misst — bei den ersteren Beispielen die Verwandtschaftsgrösse des Wasserstoffs, bei den letzteren die des Chlors — nennt man die für die Vergleichung angenommene **Verwandtschaftseinheit**. Es ist hier nicht der Ort, davon zu handeln, wie man auch für den Begriff: Verwandtschaftsgrösse im letzteren Sinne eine Veränderlichkeit derselben für gewisse Körper anerkennt, und wie man für die Verbindungen gewisser Körper unterscheidet, ob das mit einem solchen Körper Verbundene die Verwandtschaftsgrösse desselben befriedige oder nicht. *Kp.*

Verwandtschaft, prädisponirende, s. S. 236.

Verwandtschaft, reciproke, s. S. 237.

Verwandtschaft, ruhende und trennende, s. S. 234.

Verwandtschaftseinheit, Verwandtschaftsgrösse s. unter Verwandtschaft S. 260 und 261.

Verwandtschaftstafeln s. S. 244.

Verwesung[1]). Die Verwesung im engeren Sinne ist die letzte Phase jener Veränderungen, welchen Pflanzen und Thiere nach ihrem Tode anheimfallen, und die erst mit dem völligen Zerfallen ihrer Leiber ihren Abschluss finden. Gährung, Fäulniss und Verwesung sind in einzelner Beziehung verwandte Vorgänge, welche unter Anderem das gemein haben, dass in Folge derselben die Affini-

[1]) Literatur: Saussure, N. Journ. d. Chem. Bd. IV, S. 681. — Th. de Saussure, Bibl. univ. de Genève 1838, Nr. 26, p. 380. — R. Hermann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 165; Bd. XXVIII, S. 53. — Helmholtz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 429. — Ure, Bibl. univ. de Genève 1839, Oct. p. 422. — Schwann, Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 184. — Liebig, Annal. d. Chem. Bd. XXX, S. 256 u. 363; Chem. Briefe, 4. Aufl. S. 290. — Schröder u. Dusch, Annal. d. Chem. Bd. LXXXIX, S. 232. — Schröder, ebend. Bd. CIX, S. 35; Bd. CXVII, S. 273. — H. Hoffmann, Annal. d. Chem. Bd. CXV, S. 228. — Van den Broek, Annal. d. Chem. Bd. CXV, S. 75. — Karsten, Pogg. Annal. Bd. CIX, S. 346; Bd. CXV, S. 343. — Pasteur, Mém. sur la fermentation alcoolique 1860; Mém. sur les corpuscules org. qui existent dans l'atmosph. 1862; Etudes sur les mycodermes, 1862; Recherch. sur la putrefaction 1863; Compt. rend. T. LVI, p. 416, 734, 1189; Annales de chim. et de phys. T. LXIV, p. 5.

täten der die organischen Stoffe zusammensetzenden **Elemente** mehr und mehr in den Vordergrund treten, wodurch complexere organische Stoffe in einfachere, einfachere organische in anorganische zerfallen. Obgleich wir es hier zunächst nur mit dem Process der Verwesung zu thun haben, so ist es doch unthunlich diesen Vorgang ohne Bezugnahme auf Gährung und Fäulniss ins Auge zu fassen, eine derartige Bezugnahme ist um so weniger zu umgehen, als der Sprachgebrauch nicht allein diese Dinge vielfach durcheinanderwirft, sondern sie auch in der Wirklichkeit sich vielfach combiniren und gleichzeitig verlaufen. So verwandt aber diese Processe in gewissen Beziehungen sind, so zeigen sie doch andererseits fundamentale Verschiedenheiten. Zwar kann man nicht gerade behaupten, dass es leicht ist, die fraglichen Vorgänge nach allen Seiten theoretisch scharf auseinanderzuhalten, und namentlich gilt das von Gährung und Fäulniss; allein Gährung und Fäulniss einerseits und Verwesung andererseits lassen sich durch **ein** Moment theoretisch scharf genug von einander abgrenzen, durch die Rolle nämlich, welche bei diesen Vorgängen die atmosphärische Luft übernimmt. Während bei den Gährungs- und Fäulnisserscheinungen die atmosphärische Luft nur in mittelbarer oder untergeordneter Weise betheiligt ist, ist sie bei der Verwesung Hauptfactor des Vorgangs. Die Verwesung pflanzlicher und thierischer dem Lebenseinfluss entzogener Materien ist ein bei gewöhnlicher Temperatur langsam und allmälig erfolgender aber bis zu den Endproducten der Verbrennung fortschreitender Oxydationsprocess, der alles Organische vernichtet und in Elemente und ihre einfachsten anorganischen Verbindungen überführt. Da wo in einem organischen Körper die Verwesung beendigt ist, da ist von Leben keine Rede mehr, und der Satz: „im Tode keimt das Leben" hat für die Verwesung nur insofern Geltung, als die Producte der Verwesung Nahrungsmittel der Pflanzen sind. Wesentlich verschieden aber verhalten sich in dieser Beziehung Gährung und Fäulniss. Der Eintritt dieser Vorgänge ist von dem Vorhandensein lebender pflanzlicher und thierischer Keime als Erreger abhängig, die sich im Verlauf derselben vermehren, entwickeln und untergehen um neuen Platz zu machen, sich auf Kosten des gährenden oder faulenden Körpers ernähren und mit diesem in einer beständigen chemischen Wechselwirkung stehen; die atmosphärische Luft ist bei diesen Vorgängen nur insofern betheiligt, als sie die zur Einleitung des Processes nöthigen Keime, die sie stets enthält, zuführt. Sind diese Keime einmal vorhanden, so ist jeder weitere Zutritt derselben ohne Bedeutung für den Fortgang des Processes.

Durch die zahlreichen in den letzten Jahren über diese Vorgänge angestellten Versuche von **Schröder** und **Dusch**, **Hoffmann**, **van den Brock** und ganz besonders von **Pasteur**, dessen Untersuchungen durch ihre Ausdehnung und die Sorgfalt bei ihrer Ausführung eine hervorragende Stelle einnehmen, ist die früher freilich auf Grund unvollkommener Versuche von **Schwann**, **Ure** und **Helmholtz** vertretene Ansicht, dass der Eintritt der Gährungs- und Fäulnisserscheinungen abhängig sei von dem Zutritt in der Luft vorhandener lebender Keime theils pflanzlicher (Pilze) theils thierischer (Infusorien) als bewiesen zu erachten, so wie auch **Pasteur** die Wechselwirkungen zwischen den in den gährenden und faulenden Körpern sich vermehrenden und entwickelnden Keimen und erstere selbst näher kennen ge-

lehrt hat. Dadurch aber gestalten sich Gährung und Fäulniss zu gewissermaassen physiologischen Vorgängen, während die Verwesung ein rein chemischer Process ist. Aber auch wenn wir die chemische Seite dieser Vorgänge ins Auge fassen, ergiebt sich ein wesentlicher Unterschied: bei der Gährung und Fäulniss gruppiren sich die Elemente der organischen Körper nach anderen Verhältnissen und es entstehen dabei zahlreiche neue organische Verbindungen, bei der Verwesung dagegen erleidet die organische Substanz in der umgebenden Luft eine langsame Verbrennung, sie wird in rein anorganische Verbindungen übergeführt. Man hat die Verwesung auch wohl als eine bei Zutritt von Luft und Wasser erfolgende langsame Verbrennung von einem Gährungsprocess begleitet definirt (Gmelin); allein diese Definition hält bei näherer Betrachtung und namentlich neueren Versuchen gegenüber nicht Stand. Es ist richtig, dass in der Wirklichkeit die Verwesung häufig von einem Gährungsact begleitet ist, insofern nämlich wir Fäulniss Gährung nennen wollen, und die Verwesung thierischer Substanzen im Auge haben. Es liegt in der Natur der Sache, dass hier die Grenzen zwischen Fäulniss und Verwesung praktisch vermischt sind, beide Processe laufen in einander; aber theoretisch haben sie nichts mit einander zu schaffen, und es ist unrichtig, dass ein Gährungsact der Verwesung vorhergehen oder sie nothwendiger Weise begleiten müsse. Die Versuche von Karsten haben gezeigt, dass einfache reine Kohlehydrate wie z. B. Zucker und andere stickstofffreie Substanzen, demnach nicht fäulnissfähige, bei Bewegung und Erneuerung der Luft wenn auch nur sehr langsam doch fortdauernd in Oxydation zu Kohlensäure und Wasser d. h. in langsamer Verbrennung begriffen sind, und ebenso fand Karsten, dass auch vollkommen trockene stickstofffreie Substanzen wie Zucker u. a. bei der Einwirkung trockener atmosphärischer Luft allmälig oxydirt werden. Weder die Gegenwart von Wasser noch Stickstoff noch endlich höhere Temperatur sind nothwendige Bedingungen für den Verwesungsprocess, obgleich es sicher ist, dass durch diese Momente derselbe wesentlich beschleunigt wird.

So wie die Verbrennung im engeren Sinne, bis sie zu den Endproducten vorgeschritten ist, gewisse Zwischenphasen durchläuft, in welchen verschiedene intermediäre Producte erzeugt werden, so ist dies sicherlich auch bei der Verwesung der Fall, nur ist es hier bei der ungemein geringen Menge von Material, welches in der Zeiteinheit in die Zersetzung eintritt, ungleich schwieriger, diese Zwischenproducte nachzuweisen.

Bei der Verwesung verbrennen der Kohlenstoff und Wasserstoff der organischen Verbindungen zu Kohlensäure und Wasser, der Stickstoff entwickelt sich theils gasförmig, theils geht er, nachdem er durch vorhergehende Fäulniss bereits in Ammoniak umgesetzt war, secundär bei Gegenwart von Salzbasen und Luft in salpetrige und Salpetersäure über. Indem bei der Verwesung die organische Substanz immer mehr Kohlenstoff und Wasserstoff verliert, sollte man glauben, der Rückstand müsse immer reicher an Sauerstoff werden. Dies ist aber keineswegs immer der Fall. Es kann z. B. während sich Kohlenstoff mit Sauerstoff zu Kohlensäure verbindet, ein grosser Theil des in der Substanz enthaltenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoff als Wasser austreten, so dass der Rückstand an Kohlenstoff reicher wird. So verhält es sich nach Saussure beim Verwesen des Holzes zu dem an Kohlenstoff

reicheren Moder, der dann allerdings selbst wieder zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Mit diesen Zersetzungen kommen im Wesentlichen diejenigen überein, welche mehrere sogenannte Extractivstoffe und Farbstoffe erleiden, wenn sie in wässeriger Lösung der Luft dargeboten werden. Unter Entwickelung von Kohlensäure schlägt sich ein dunkel gefärbter Körper nieder, welcher in seinen Eigenschaften mit dem Humus übereinstimmt. Geht die Verwesung der Holzfaser bei beschränktem Zutritt des Sauerstoffs von statten, so entstehen je nach den Bedingungen, unter welchen die Zersetzung erfolgt, entweder Torf, Braunkohle oder Steinkohle. Auf gewisse Erscheinungen fussend hat man die Vermuthung ausgesprochen, dass stickstofffreie organische Verbindungen beim Verwesen unter gewissen Umständen aus der Luft Stickstoff aufnehmen, theils in Gestalt von Ammoniak theils von salpetriger Säure; allein diese Erscheinungen, worunter die Salpeterbildung in sich zersetzenden Pflanzenextracten vorzugsweise zu nennen, lassen meist auch andere Deutungen zu und sind nicht exact genug studirt, um daraus solche Schlüsse zu ziehen, wie man es gethan hat.

Da die Verwesung eine Oxydation ist, so muss sie auch von Wärmeentwickelung begleitet sein; eine solche ist denn in der That auch ohne Schwierigkeit zu constatiren. Da die Oxydation nun sehr allmälig erfolgt und fortwährend Wärmeentziehung durch die Umgebung stattfindet, beträgt die Temperaturerhöhung in der Regel nur wenige Grade, aber bei grösseren Massen kann sie sich unter günstigen Umständen bis zur raschen Verbrennung steigern. Hierher gehören das Dampfen des Mistes und die zahlreichen Fälle von Selbstenzündung organischer Substanzen wie Flachs, Hanf, Wolle, Heu u. a. m. (vergl. Bd. VII, Art. Selbstentzündung). Lichentwickelung ist bei Verwesungen verhältnissmässig selten; sie findet statt bei faulendem Holze (Scheinholz).

Fasst man die Verwesung ganz allgemein als eine allmälig und bei gewöhnlicher Temperatur erfolgende langsame Verbrennung organischer Körper auf, so müsste man consequent alle unter solchen Umständen erfolgende Oxydationen organischer Verbindungen als Verwesungserscheinungen bezeichnen, so das Bleichen der Farben an der Luft und bei der Rasenbleiche. Bei der Bleiche stellt sich alsbald an der ganzen Oberfläche der Zeuge ein langsamer Verbrennungsprocess ein, das Gewicht des Zeuges nimmt fortwährend ab, die färbenden Materien verschwinden und mit ihnen eine beträchtliche Quantität Cellulose, indem ihre Elemente in Sauerstoffverbindungen übergehen. Bei einer länger dauernden Einwirkung verliert das Zeug seinen Zusammenhang und verwandelt sich in eine der Papiermasse ähnliche Substanz, welche fortfährt zu verwesen, so lange die Bedingungen zur Sauerstoffaufnahme noch gegeben sind. Hier haben wir es in der That nur mit einer technischen Verwerthung des Verwesungsprocesses im grossen Maassstabe zu thun. Oxydationen organischer Körper dagegen unter Entwickelung von Kohlensäure, welche nicht bis zu den Endproducten vorschreiten, dürften nicht hierher zu zählen sein; so dürfte die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure und Zucker unter Entwickelung von Kohlensäure zu den Gährungen zu stellen sein, und die Oxydation der Gerb- Gallus- und Pyrogallussäure in alkalischer Lösung eben schon wegen der Mitwirkung der Alkalien dem Begriffe der Verwesung

nicht entsprechen. Auch die Essigbildung hat man als Verwesungserscheinung aufgefasst, indem man besonders den Umstand hervorhob, dass verwesende Körper, in Berührung mit Wasser und Weingeist, letzteren bestimmen, sich zu Essigsäure zu oxydiren; Liebig sucht den Grund der Wirkung der Hobelspäne bei der Schnellessigfabrikation in der sehr bald eintretenden Verwesung der Holzfaser, welche von da an den Uebergang des Branntweins in Essig vermittelt, ohne weitere Mitwirkung von anderen verwesenden Materien. Sollten übrigens die Angaben Pasteur's über die Rolle der Mycodermen bei der Essigbildung sich nach allen Seiten bewähren, so müsste die Essigbildung von einem anderen Gesichtspunkte aufgefasst werden. Die Essigbildung ist nach Pasteur Folge der Eigenschaft der *Mycoderma aceti* der Luft Sauerstoff zu entziehen, und selben auf den Weingeist zu übertragen. (Vergl. unter Essig, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 853). Dass andere poröse organische Körper auf die Essigbildung ohne Einfluss sind, schliesst Pasteur aus folgenden Versuchen: lässt man an einer Schnur wässerigen Alkohol in Tropfen sehr langsam herabfallen, so enthält die Flüssigkeit auch bei monatelanger Dauer des Versuches keine Spur Essigsäure. Befeuchtet man aber die Schnur mit einer Flüssigkeit, auf deren Oberfläche sich ein Mycodermahäutchen befindet, so verwandelt sich der abfliessende Alkohol und zwar mehrere Wochen lang in Essigsäure. Nach Pasteur haben die Holzspäne bei der Schnellessigfabrikation nur den Zweck, dass sie der Pflanze als Unterlage dienen. Die Essigmutter ist ohne Einfluss auf die Essigbildung, dieselbe geht nur auf der Oberfläche der Flüssigkeit in dem äusserst dünnen Mycodermahäutchen vor sich. Verdickt sich dieses Häutchen aus irgend einer Ursache, so geht der Process sogleich in die Phase über, wo Alkohol und Essigsäure verschwinden. Es wäre demnach die Essigbildung ebenfalls an lebende Keime geknüpft. Die Essigbildung aber unter Vermittelung von Platinmohr beweist jedenfalls so viel, dass der Modus derselben ein verschiedener sein kann. *G.-B.*

Verwittern. So bezeichnet man das Zerfallen fester Körper. Manche wasserhaltende Salze zerfallen beim Liegen an der Luft in Folge des Entweichens von Wasser, sie verlieren den Zusammenhang und werden undurchsichtig, sie „verwittern“ oder „fatisciren“, man nennt sie „verwitternde“ oder „fatiscirende“ Salze; so verhält sich das krystallisirte schwefelsaure Natron u. a. m. Manche Körper zerfallen in Folge chemischer Veränderungen, welche durch Einfluss der Luft bedingt sind, so durch Einwirkung von Feuchtigkeit, Sauerstoff oder Kohlensäure; so verwittert das Schwefeleisen besonders der Strahlkies durch Anziehen von Sauerstoff und Feuchtigkeit an der Luft; der Feldspath verwittert durch Einwirkung von Feuchtigkeit und Kohlensäure. Die mineralischen Bestandtheile des Ackerbodens sind aus den festen Gesteinen der Erdrinde durch Verwitterung entstanden; dieser Zersetzungsprocess schliesst unter Einfluss von Luftbestandtheilen und Feuchtigkeit und der wechselnden Temperaturverhältnisse die festen Gesteine allmälig auf, und macht sie so den Pflanzen, zu deren Ernährung sie dienen, zugänglich. *Fe.*

Verzinken. Das Verzinken findet fast nur auf Eisen, namentlich auf Draht, Blech zu Dachdeckung, zu Gefässen, auf Gartengeräthschaften, Gegenstände welche der Witterung und somit dem Ver-

rosten sehr ausgesetzt sind, Anwendung, leistet aber in dieser Hinsicht die vortrefflichsten Dienste und übertrifft schon deshalb jeden andern Schutz des Eisens gegen Rosten, weil selbst wenn kleine Stellen unbedeckt bleiben diese nicht rosten, sondern häufig sich noch von selbst mit Zink dünn bekleiden [1]). Man hat das verzinkte Eisen mit dem Namen „galvanisirtes Eisen" *fer galvanisé* belegt, was andeuten soll, dass es durch die galvanische Wirkung des Zinks gegen Rost geschützt ist.

In der Regel ist das Eintauchen gutgereinigten Eisens in geschmolzenes Zink das beste Verfahren um eine genügend starke Zinkschicht zu erzeugen. Dabei ist im Vergleich mit dem Verzinnen nur die Schwierigkeit zu überwinden, dass man sorgfältig die Zeit abmessen muss, in der das Zink sich mit der Oberfläche des Eisens legiren, und letzteres gleichmässig überziehen kann, es aber sofort aus dem Bade entfernt, damit das Zink nicht tiefer eindringt, wodurch das Eisen brüchig werden würde.

Ueber die anzuwendenden Beizen zum Reinigen des Eisens s. Art. Verzinnen. Beim Verzinken pflegt man in der Regel zuletzt eine mit Zinkchlorid versetzte Beize [2]) anzuwenden, oft auch noch eine schwache Verkupferung zu erzeugen [3]) und die Gegenstände schwach mit Salmiaklösung befeuchtet in das geschmolzene Zink einzuführen. Eine gleichmässige nicht zu rasche Abkühlung der Verzinkung durch warmes Wasser bedingt Gleichmässigkeit und Schönheit des Ueberzuges. Um den Drähten beim Verzinken ihre Festigkeit zu erhalten, bedarf man einer Einrichtung, welche dieselben durch heisses aber nicht überhitztes Zink mit gleichbleibender Schnelligkeit durchführt [4]), auch für die Eintauchung der Bleche scheint eine Führung durch Walzen [5]) die zweckmässigste Vorrichtung.

Um die Kessel, worin man das Zink geschmolzen erhält, gegen den zerstörenden Einfluss desselben zu schützen, hat man dieselben mit einem Thonbeschlag auszukleiden versucht. Derselbe pflegt nur kurze Zeit zu halten, Winniwarter [6]) giebt zuerst soviel Blei in den Kessel, dass derselbe bis zu $^2/_3$ davon angefüllt wird, dann das Zink, welches sich nur wenig mit dem Blei mengt. Der Theil des Kessels, der mit dem Zink in Berührung ist, wird durch einen Thonbeschlag geschützt.

Allmälig nimmt das Zink so viel Eisen auf, dass es zu einer teigigen Masse wird, die nicht mehr zum Verzinnen dienen kann.

Verzinkung auf nassem Wege. Kleine Waaren von Kupfer oder Messing überziehen sich leicht mit einer dünnen festhaftenden Zinkschicht, wenn man sie zugleich mit Zinkgranalien in einer Lösung von Chlorzink kocht (Böttger), oder wenn man Salmiaklösung mit Zinkgranalien kocht und in diese Lösung die Waaren einträgt. Mit dieser Lösung können auch eiserne Gegenstände mit Zink überzogen werden (Elsner).

Soll der Niederschlag stärker werden, so muss man eine schwache galvanische Batterie zu Hülfe nehmen. Louyer [7]) macht eine bei 20° C.

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CIX, S. 478. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 191; Bd. XCI, S. 304. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 194. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 434; Bd. CXLIV, S. 118; Bd. CLXI, S. 194. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCI, S. 304. — [6]) Polyt. Centralbl. 1862, S. 1105. — [7]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCV, S. 320 u. 454, auch Sorel ebend. Bd. CXII, S. 121.

gesättigte Lösung von Zinkvitriol, welche er mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, und verbindet mit dem Zinkpol die eisernen Gegenstände, mit dem Kupferpol eine möglichst grosse Zinkplatte. Person[1]) wendet eine Lösung von 10 Thln. Alaun und 1 Thl. Zinkvitriol in 100 Thln. Wasser an.

Um die Dicke der Zinkschicht auf Eisen zu ermitteln, schlägt Pettenkofer[2]) vor, dasselbe in eine Lösung von 1 Thl. Kupfervitriol in 12 Thln. Wasser öfter jedesmal 10 Secunden einzutauchen, abzuspülen und abzuwaschen, so lange bis das Zink entfernt und auf dem Eisen sich ein Kupferhäutchen zu zeigen beginnt. Gut verzinkter englischer Eisendraht vertrug 26 Eintauchungen, deutscher 16 Eintauchungen. Das Zink auf letzterem Draht betrug pro Quadratfuss Oberfläche 16,2 Grm. Ein Drahtmuster, welches mit nur 3,8 Grm. Zink pro Quadratfussoberfläche überzogen war, zeigte sich schon nach drei Eintauchungen von Zink entblösst. *V.*

Verzinnen. Das Verzinnen wird am meisten auf Eisenblech angewandt in der Fabrikation des sogen. Weissbleches, aber auch kupferne, messingene, bleierne und aus Zink gefertigte Waaren überzieht man nicht selten mit Zinn, um sie gegen Oxydation zu schützen. Das Zinn schmilzt so leicht auf den blanken Metallflächen fest, indem es sich oberflächlich mit denselben legirt namentlich unter Beihülfe irgend eines Mittels, welches befördert, dass die in das geschmolzene Zinn einzutauchende Metallfläche absolut oxydfrei wird, daher findet die Verzinnung auf nassem Wege nur einzelne Anwendung findet, wo es sich darum handelt sehr starke Verdünnung herzustellen.

Um kupferne, messingene oder schmiedeeiserne Gefässe zu verzinnen, welches häufig nur auf der Innenseite stattfindet, reinigt man sorgfältig mit verdünnter Schwefelsäure und Sand oder damit befeuchtetem Sandstein oder mit dem Schaber. Die gut abgewaschenen und getrockneten Stücke erhitzt man sofort auf Kohlen bis über den Schmelzpunkt des Zinns, während man gestossenes Colophonium und Salmiak nebst dem erforderlichen Zinn hineingiebt. Das Colophonium schmilzt und schützt die Metallfläche vor Oxydation, der Salmiak nimmt etwa vorhandenes Oxyd auf und hält durch seine Dämpfe ebenfalls die Luft ab. Zu demselben Zweck bedient man sich jetzt wie zum Löthen (s. Bd. IV, S. 938) des von Golfier-Besseyre zuerst empfohlenen Chlorzinkammoniums oder auch nur einer concentrirten mit Zink vollständig gesättigten Lösung von Zink in Salzsäure. Das Chlorzinkammonium ist in seinem anderthalbfachen Gewicht Wassers löslich. Es nimmt so leicht und vollständig dünne Oxydschichten hinweg, dass man bei der Reinigung der Gefässe nicht allzu aufmerksam zu verfahren braucht. Sobald das Zinn geschmolzen, reibt man es mit einem Kork oder einem Bausch von Werg auf der ganzen genügend erhitzten Oberfläche ein und wischt den Ueberschuss ab.

Bisweilen verwandelt man auch geschmolzenes Zinn durch Schütteln in einer hölzernen mit Kreide ausgestrichenen Büchse in Pulver, rührt das feinste davon mit Salmiaklösung zu einem Brei an, den man auf die zu verzinnenden Gegenstände aufträgt, erhitzt sie nun bis zum Schmelzen des Zinns und reibt mit Werg ab.

[1]) Polyt. Centralbl. 1861, S. 76. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 420.

Ketten, Schnallen, Pferdegebisse, Haken u. s. w., welche zu ihrer Vollendung nach dem Schmieden gefeilt worden sind, taucht man in Chlorzinklösung, trocknet diese in der Wärme auf und taucht die Gegenstände noch heiss in unter einer Talgdecke geschmolzenes Zinn. Durch Abschwenken und rasches Abkühlen, durch Bewegen in der Luft oder Eintauchen der dickeren Stücke in Wasser erhält man einen genügend dicken Zinnüberzug. Waren die Gegenstände stärker oxydirt, so müssen sie vorher abgebeizt werden. Oft ist es am bequemsten, mehrere auf einen Draht gereiht einzutauchen. Ist der Talg schwarz geworden und läuft das Zinn beim zur Seiteschieben des Talges röthlich blau an, so muss man etwas Salmiak auf dasselbe streuen, ehe man fortfährt.

Sehr kleine meist aus blankem Eisendraht gefertigte Waaren, Haken und Oesen, Ringe, Kettchen, Nagel u. s. w. verzinnt man entweder, indem man sie in eine Pfanne wirft, in der eine mehrere Zoll hohe Schicht Talg über dem geschmolzenen Zinn steht, dann in dem Zinn bis zu genügender Verzinnung verweilen lässt und mit einer Gabel herausnimmt, gegen diese aber, während man sie über ein Gefäss mit Wasser hält, in der Weise einen Stoss führt, dass die Gegenstände einzeln in das Wasser fallen. Sie würden sonst durch das Zinn zusammengelöthet. Noch anhängenden Talg beseitigt man durch Schütteln mit warmer Kleie oder Sägespänen; ganz kleine Gegenstände bringt man auch häufig nach dem Reinigen und Abtrocknen in eine eiserne horizontal liegende Trommel, welche über Kohlenfeuer in Rotation versetzt werden kann, und erhitzt die Gegenstände darin gleichmässig bis über den Schmelzpunkt des Zinnes, setzt dann Zinn und gepulverten Salmiak zu und dreht die Trommel bis gleichmässige Verzinnung erfolgt ist. Hat man nicht zuviel Zinn genommen, so ist es leicht, die Gegenstände so in ein tieferes Wassergefäss zu schütten, dass sie nicht aneinander haften.

Das Weissblech, auf beiden Seiten mit einem glänzenden Ueberzug von Zinn versehenes dünnes Eisenblech, wird in der Regel nur in der Grösse von circa 1 Quadratfuss Oberfläche angefertigt, 13 Zoll engl. lang, 10 Zoll breit, auch $16^1/_2$ Zoll lang und $12^1/_2$ Zoll breit. Die Beseitigung des Glühspans geschieht entweder, indem man die Bleche in eine Flüssigkeit taucht, die man durch Gährung von Roggenschrot oder von Kleie mit Sauerteig angestellt bereitet hat, welche man bisweilen durch Zusatz von Salzsäure oder Schwefelsäure verschärft, und Reiben mit Sand, oder indem man die Bleche in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure taucht und ebenfalls mit Sand scheuert, abwascht und in mit etwas Soda versetztes Wasser stellt bis zum Gebrauch. Meistens bringt man die Bleche nacheinander in verschiedene Tonnen mit Beizwasser. Thomas und Delisle[1]) behaupten, dass die Gegenwart von Zucker, Gummi, Pflanzenextract bewirken, dass nur Oxyd gelöst, aber das Eisen von der Säure nicht angegriffen werde. Lüdersdorff[2]) giebt an, dass Zusatz von etwas Theer zur Säure dasselbe bewirke. Morewood[3]) empfiehlt der Salzsäure, welche man zum Beizen anwendet, Zinnchlorür zuzusetzen, Sorel [4]) verdünnte Schwefelsäure

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXI, S. 271. — 2) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXII, S. 460. — 3) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCI, S. 304. — 4) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXII, S. 121.

oder Salzsäure mit 4 Proc. Zinnsalz oder Salzsäure von 15° B. (1,115 specif. Gewicht) mit 2 Proc. irgend eines Kupfersalzes. Andere klopfen die Bleche, um mechanisch so viel Glühspan als möglich zu entfernen, mit hölzernen Hämmern, glühen sie dann entweder zwischen Kohlenpulver oder in dicht verschlossenen gusseisernen Kasten, lassen darin vollständig erkalten [1]), passiren sie durch Glättwalzen und können dann durch schwache Schwefelsäure die dünne Oxydhaut leicht entfernen, während auf dem glatten Blech auch eine glättere Verzinnung erhalten wird. Die noch feuchten Bleche werden am besten längere Zeit in einen mit geschmolzenem Talg gefüllten Trog gestellt. Nach etwa einer Stunde fasst man 200 bis 340 Stück Bleche auf einmal mit der Zange und taucht sie mit noch allem anhängenden Talg in die Einbrennpfanne, ein mit geschmolzenem Zinn gefüllter viereckiger gusseiserner Trog. Dies Zinn, was gewöhnlich mit Blei versetzt wird, theils der Billigkeit halber theils weil diese Legirung leichter schmilzt und fester haften soll, muss in geeigneter Temperatur erhalten werden. Ist es nicht warm genug so legirt und haftet es nur unvollständig, ist es zu heiss so fällt die Verzinnung zu dünn aus. Nachdem die Bleche hier $^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden verweilt haben, hebt man sie einzeln heraus und stellt sie auf einen Rost zum Ablaufen und Erkalten. Die Verzinnung ist weder gleichmässig noch blank genug, man taucht die Tafeln daher nochmals in eine zweite Pfanne, welche reineres unter Talg schmelzendes Zinn enthält und zwei Abtheilungen hat. Die mit der Zange gefasste Tafel wird in die erste Abtheilung gebracht, sowie sie die Temperatur des Bodens angenommen hat, herausgezogen, mit einem Pinsel von Hanf auf dem Rand der Pfanne liegend, abgewischt und sofort in die zweite Abtheilung der Pfanne getaucht, sofort aber herausgezogen und in eine dritte Pfanne gebracht, die so stark erhitzten Talg enthält, dass das überflüssige Zinn darin abtropfen und sich gleichmässig auf dem Blech vertheilen kann. Aus diesem Talgbade hebt man die Tafeln einzeln heraus, und lässt sie erkalten. Es findet sich nun aber an der unteren Kante noch eine Anhäufung von Zinn. Dieses entfernt man, indem man es in eine flache Pfanne, welche stark erhitztes Zinn enthält, aber nur etwa $^1/_2$ Zoll hoch, taucht und so den Ueberfluss abschmilzt. Diese heisst die Abschwenkpfanne. Man reinigt die angewärmten Platten durch Putzen mit Kreide und Kleie und Abwischen des Staubes mit trockenen Lappen. Das erforderliche frische Zinn wird immer nur in der zweiten Abtheilung der zweitheiligen Pfanne zugesetzt. Aus dieser füllt man die erste Abtheilung nach; was hier überbleibt, dient zur Füllung der Einbrennpfanne.

Man hat vorgeschlagen, die Eisenbleche erst zu verzinken, nochmals zu walzen, zu verzinnen, wieder zu walzen, nochmals in Zink zu tauchen [2]); oder die Tafeln mit Hülfe einer mechanischen Vorrichtung einzutauchen [3]), oder sie zwischen in das Zinn tauchenden Walzen in das Bad einzuführen [4]). Andere benutzen, um das Ablaufen des an der unteren Kante sitzenden Wulstes von überschüssigem Zinn zu bewerkstelligen, eine stark erwärmte verzinnte Kupferplatte, auf der sie die aus dem Talgbade kommenden Platten aufrichten, oder Centrifugalkraft.

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 235. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIII, S. 362. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVII, S. 414. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 414.

Betreff der Legirung, welche man statt des Zinnes benutzt, ist zu erwähnen, dass ein eisen- oder nickelhaltiges Zinn, 9 Thle. Zinn mit 1 Thl. Eisen oder 89 Thle. Zinn mit 5 Thln. Eisen und 6 Thln. Nickel zusammengeschmolzen oder auf 1 Pfd. Zinn 2 Lth. Nickel [1]), sehr glatte weisse und viel härtere Ueberzüge liefert, aber auch theurer ist, dass Zusatz von Wismuth [2]), um die Farbe zu erhöhen und den Schmelzpunkt zu erniedrigen, in jeder Hinsicht zu verwerfen ist. Das Hinzufügen von $^1/_4$ Proc. Kupfer soll das Zinn bedeutend härter, 4 bis 5 Proc. Zink das Weissblech der Witterung besser widerstehend machen. Eine Legirung von 25 Proc. Zink, 30 Proc. Blei, 45 Proc. Zinn [3]) soll ein ebenso schönes Fabrikat wie reines Zinn liefern. Ein gleiches rühmt man dem Versatz des Zinnes mit Blei nach, es werden nicht selten 3 Thle. Blei mit 5 Thln. Zinn, bisweilen auch gleiche Theile beider Metalle angewandt. Die Farbe des Fabrikates wird dadurch wenig beeinträchtigt, und das Blech soll sich auf dem Dach besser halten. Aber zum Gebrauch in der Küche ist der Bleigehalt bedenklich. Nach Proust und Fischer soll sich zwar aus den Legirungen durch Essig kein Blei auflösen; Pleischl [4]) fand aber, dass Essig von 1,005 specif. Gewicht, selbst wenn die Legirung nur 3 Proc. Blei enthält, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur in 12 Stunden, wie beim Kochen in $^1/_2$ Stunde Blei löst, freilich um so mehr, je reicher die Legirung an Blei war.

Das Gusseisen bietet weit mehr Schwierigkeiten beim Verzinnen als das Schmiedeeisen und weisses Gusseisen verzinnt sich leichter als graues. Immerhin verbindet sich das Zinn schwieriger damit, wischt man auf dem noch geschmolzenen Zinn, so geht es häufig ganz weg, kühlt man nicht rasch, so läuft es oft ganz ab, kühlt man mit Wasser, ehe das Zinn erstarrt, so wird die Oberfläche nicht blank. In neuerer Zeit [5]) hat man jedoch gelernt, dadurch auf Gusseisen, gutes Holzkohleneisen, ebenfalls sehr vollkommene Verzinnung zu erzeugen, dass man es mit Eisenoxyd umgeben glüht, und den Kohlenstoff wenigstens oberflächlich theilweise verbrennt (s. Art. Eisen 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1050).

Müller [6]) verzinnt Eisendraht, indem er denselben blank gebeizt durch einen gusseisernen Tiegel laufen lässt, der viel Zinn geschmolzen enthält und denselben nachher durch ein Zieheisen führt, das ihn von dem überschüssigen Zinn befreit, dann durch ein Rohr laufen lässt, in in dem kaltes Wasser fliesst, endlich in mit Wasserdampf geheiztem Rohr trocknet.

Girard [7]) hat ein Verfahren angegeben, um als schützende Decke für das Zinnbad Chlorzink anwenden und den Talg ganz entbehren zu können. Man setzt dem Chlorzink Salmiak zu, der erforderlich ist, um die Bildung eines Ueberschusses von Basis zu verhindern; die dadurch entstehende zu starke Veränderung der Oberfläche der Gegenstände vermindert man durch Zusatz von 10 Proc. Chlorkalium oder Kochsalz. 4 bis 5 Proc. Zinnsalz verbessern noch diese Beize und der Zusatz von sehr wenig Fett während des Gebrauches ist räthlich.

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CIX, S. 314. — [2]) Polyt. Centralbl. 1848, S. 530. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 518. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 200. — [5]) Armengaud Génie ind. 1855, S. 223; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 124 u. ebend. 1857 S. 151; Bd. CXLV, S. 120. — [6]) Armengaud Génie ind. 1856 p. 320; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 434. — [7]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXV, S. 194.

Nachdem die Verzinnung vollendet, muss sie mit sehr verdünnter Säure, am besten mit einer verdünnten Lösung von Zinnsalz abgewaschen, mit Sägespänen und zuletzt mit Tüchern abgetrocknet werden.

Innen und aussen mit Zinn überzogene Bleiröhren (s. Art. Blei 2. Aufl. II, 2, S. 27) werden nach Sebille [1]) und Benett [2]) dargestellt, indem man einen hohlen Formkern anwendet, in den man geschmolzenes Zinn fliessen lässt. Er hat eine ringförmige Vertiefung in der durch Löcher das Zinn austritt und die eben gebildete Bleiröhre innen überzieht. Eine ähnliche Vorrichtung vor der Formplatte bewirkt die äusserliche Verzinnung. Diese Röhren sehen zwar recht schön aus und verdienen deshalb wohl Verwendung, der Ueberzug ist aber zu dünn und nicht ohne Fehlstellen, so dass Flüssigkeiten, welche Blei angreifen, nicht hindurchgeleitet werden dürfen.

Verzinnung auf nassem Wege. Um kleine messingene und kupferne Gegenstände mit einem dünnen Zinnüberzug zu versehen, dürfen die gereinigten Artikel nur mit gesättigter Weinsteinlösung und gekörntem Zinn gekocht werden. Man erhält noch eine schönere Verzinnung, wenn man Zinnasche in Aetzkalilauge kochend löst und dieser die Gegenstände nebst Zinngranalien zusetzt. Nachdem die Flüssigkeit einigemale aufgekocht hat, sind die Waaren gleichmässig und sehr schön verzinnt.

Eiserne Gegenstände lassen sich mit dem Zinnsud aus Weinstein ebenfalls verzinnen, wenn sie vorher verkupfert waren. Dies ist nach Bonsfield [3]) nicht erforderlich, wenn man in 100 Pfd. Wasser nur $\frac{1}{2}$ Pfd. Weinstein löst, mit Schlämmkreide, von der man beiläufig 2 bis 3 Loth braucht, neutralisirt und eine Lösung von $\frac{1}{4}$ Pfd. Zinnsalz in 10 Pfd. Wasser zugiesst, die Flüssigkeit auf 80° C. erwärmt und zugleich mit dem Eisen Zinkstückchen einwirft oder ein Gefäss von Zink anwendet. Gersheim [4]) empfiehlt eine saure Lösung von gleichen Gewichtstheilen Zinnsalz und Kochsalz mit $\frac{1}{4}$ Salmiak; der Lösung werden 2 Gewichtstheile Salpetersäure und 4 Gewichtstheile Salzsäure zugesetzt und das Ganze nach Bedürfniss verdünnt. Das zu verzinnende Kupfer- oder Eisenstück wird mit Zinkdraht umwunden kalt eingelegt. Roseleur [5]) stellt die sogenannte *fonte argentine* dar, indem er in 500 Pfd. Wasser 6 Pfund pyrophosphorsaures Natron löst und 1 Pfd. gewöhnliches käufliches Zinnsalz und $1\frac{1}{2}$ Pfd. getrocknetes und geschmolzenes Zinnsalz zusetzt. In die auf 80° C. erwärmte Lösung bringt man mit einigen Zinkstücken die eisernen Gegenstände. Nur wenn Zink verzinnt werden soll, bedarf man der Anwendung der galvanischen Batterie.

Wenn man den galvanischen Strom zu Hülfe nimmt und Lösungen von Zinnsalz in Alkali anwendet, muss man nur schwache Ströme benutzen, weil sonst das Zinn nicht fest, sondern in Schuppen sich anlegt. Vorschriften mit Zusatz von Quecksilber [6]) sind nicht zu empfehlen.

Verzinntes Kupfer ist schlecht zu verwerthen, man kann aber leicht

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 428; — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLV, S. 422. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 393. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 394. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 291 u. Bd. CXXXVIII, S. 317; auch Bd. CXXIV, S. 316. — [6]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 441.

das Zinn lösen, wenn man die Gegenstände in Kupfervitriollösung[1]) kocht. Verzinntes Eisen von dem Zinn zu befreien, gelingt auf vielerlei Weise. Man kann in concentrirter Schwefelsäure[2]) erhitzen, welche das Zinn löst, das Eisen fast nicht angreift, oder nach Schunk's[3]) Vorschlag, indem man mit einer Lauge von Schwefelnatrium oder von Aetzkali und Bleiglätte[4]) oder von chromsaurem Kali mit Aetznatron die Weissblechschnitzel kocht.

Durch Anätzen der blanken verzinnten Blechoberfläche entsteht der sogen. Moiré métallique (s. d. Bd. V, S. 354). *V.*

Vestan nannte Jenzsch[5]) eine isomere Modification der Kieselsäure, von welcher er anorthische Krystallgestalten gefunden zu haben glaubte. Die Kieselsäure wäre dann dimorph, die von ihm aufgestellte anorthische Species soll in Melaphyren vorkommen und früher Fettquarz genannt worden sein. Zu Messungen geeignete Krystalle fand er nicht, jedoch gestatteten ihm Spaltungsstücke annähernde Winkelmessungen. Drei Spaltungsrichtungen ergaben ein schiefwinkliges Parallelopipedon. Werden in Folge seiner angenommenen Stellung die beiden senkrechten Flächenpaare mit t und m bezeichnet, t als schmälere links, m als breitere rechts gestellt, während das dritte schiefe Flächenpaar mit o bezeichnet wird, so sind die Neigungswinkel der drei Spaltungsflächen folgende: $t:m$ ungefähr $= 111^0$, $o:m$ ungefähr 91^0, $o:t$ ungefähr $84^1/_2{}^0$. Wird die Abstumpfungsfläche der durch diese drei Kanten gebildeten Ecke p genannt, so fand Jenzsch die Neigung von $p:o = 133^0$ und p als vierte Spaltungsfläche. Er fand ferner den Vestan leichter spaltbar als Quarz, doppelt lichtbrechend, kälter anzufühlen als Quarz, durchsichtig bis durchscheinend, wasserhell und gefärbt, wachsartig glänzend mit Neigung in Demantglanz, etwas härter als Quarz, das specif. Gewicht = 2,649. Löthrohrverhalten und Zusammensetzung ist die des Quarzes.

Aus Allem geht hervor, dass die Existenz einer anorthischen Kieselsäure noch nicht erwiesen ist, denn die annähernden Winkelbestimmungen lassen die Gestalten als verzerrte des Quarzes betrachten, da die Winkel auf die Pyramidenflächen desselben hindeuten. Ausserdem stimmt das mindere specifische Gewicht nicht mit der höheren Härte, weil in der Regel dimorphe Species bei der grösseren Schwere höhere Härte zeigen. Das kältere Anfühlen ist auch nicht maassgebend, weil dies zu wenig bemessen werden kann. *K.*

Vestium nannte Gilbert[6]) (nach dem Entdecker und nach dem Planeten Vesta) ein Metall, welches v. Vest in einem Nickelerze als neu aufgefunden zu haben glaubte, und welches er Junonium oder Sirium genannt hatte. Untersuchungen von Trommsdorf[7]), Faraday und Wollaston[8]) zeigten, dass dieses Metall unreines Schwefelnickel sei.

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 153. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 234. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 373. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 114. Vergl. Jacobson, Chem. Centralbl. 1857, S. 232, und Bolley, Schweig. polyt. Zeitschrift 1857, S. 92 und unter Zinnsäure: Zinnsaures Natron. — [5]) Pogg. Annal. Bd. CV, S. 320. — [6]) Gilb. Annal. Bd. IX, S. 107 u. 387. — [7]) Trommsdorff N. Journ. Bd. III, 1, S. 292. — [8]) Gilb. Annal. Bd. LXII, S. 80.

Vesuvian, pyramidaler Granat, Idokras, Egeran, Loboit, Protheit, Cyprin, Frugardit, Wiluit, Gökumit, Xanthit, Jewreinowit, Heteromerit, Zurlit zum Theil, Hyazinth zum Theil, *Idocrase*, *Hyacinthe volcanique*, *Hyacinthe du Vésuve*, *Péridot-Idocrase*, *Chrysolithe* zum Theil, *Idocrasia* [1]); $3(3\,CaO\,.\,SiO_3) + 2\,(Al_2O_3\,.\,SiO_3)$ mit geringen stellvertretenden Mengen von Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul, Magnesia, Kali und mit wenig Wasser, dessen Menge wechselt, nach zahlreichen Analysen von Vesuvianen verschiedener Fundorte: vom Vesuv, nach Magnus, Rammelsberg, Karsten, Klaproth, Scheerer, vom Monzoniberg im Fassathal in Tirol nach Rammelsberg, F. v. Kobell, von Dognatzka (Ciklowa) im Banat nach Magnus, Rammelsberg, von Hougsund im Kirchspiel Eger in Norwegen nach Scheerer, Rammelsberg, von Egg bei Christiansand in Norwegen nach Magnus, Rammelsberg, von Göckum bei Dannemora in Schweden nach Berzelius, Murray, von Tunaberg in Schweden nach Rammelsberg, aus dem Kirchspiel Mäntzäla in Finnland nach Iwanow, von Poljakowsk am Ural nach Hermann, von Medwediewa in der Schischimskaja Gora im Bezirk Slatoust am Ural nach K. v. Hauer, Magnus, Varrentrapp, von Kyschtym am Flusse Barsowska im Ural nach Hermann, von Achmatowsk am Ural nach Hermann, Iwanow, vom Wiluifluss in Sibirien nach Klaproth, Jewreinow, Rammelsberg, Hermann, Scheerer, von Mussa im Alathal in Piemont nach Karsten, F. v. Kobell, Rammelsberg, Scheerer, Sismonda, aus dem Saasthale im Ober-Wallis in der Schweiz nach Karsten, vom Findelengletscher bei Zermatt in Ober-Wallis nach V. Merz, von Sandford in York Cty in Maine in Nord-Amerika nach Rammelsberg, Hinterberger, Kohl, aus dem Kreise Nyland in Finnland nach Nordenskiöld, von Haslau bei Eger in Böhmen nach Karsten, Rammelsberg, von Frugard in Finnland nach Holmberg, von Lupikko in Finnland nach demselben, von der Ducktown-Kupfergrube in Nordamerika nach Mallet, aus dem Pfitschthale in Tyrol nach Heidingsfeld, aus dem Pinzgau nach Hlasiwetz.

Der Vesuvian krystallisirt quadratisch und bildet bisweilen sehr flächenreiche Krystalle, an denen in der Regel das quadratische Prisma

[1]) Literatur: Berzelius, Dessen Afhandl. i Fis. T. III, p. 276; Schweigg. Journ. Bd. IV, S. 230. — Heidingsfeld, Rammelsb. Handb. d. Mineralch. S. 736. — Hermann, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIV, S. 193 u. Bd. LXX, S. 331. — Hinterberger, Kenngott's Uebers. 1854, S. 100. — Hlasiwetz, ebendas. 1856 bis 1857, S. 115. — Holmberg, Verhandl. d. Petersb. min. Ges. 1862, S. 150, 151. — Jewreinow, Kokscharow Materialien zur Mineralogie Russlands. Bd. II, S. 92. — Iwanow, Pogg. Annal. Bd. XLV, S. 341. — Karsten, Dessen Archiv f. Min. Bd. IV, S. 391. — K. v. Hauer, Wien. Akad. Bd. XII, S. 168. — Klaproth, Dessen Beitr. Bd. I, S. 34 u. Bd. II, S. 27. — F. v. Kobell, Karsten's Arch. Bd. VII, S. 399. — Kohl, Kenngott's Uebers. 1854, S. 100. — Magnus, Pogg. Annal. Bd. XX, S. 477, Bd. XXI, S. 59 u. Bd. XCVI, S. 347. — Mallet, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 475. — Merz, Kenngott's Uebers. 1860, S. 202. — Murray, Afhandl. i Fis. T. II, p. 113. — Nordenskiöld, Schweigg. Journ. Bd. XXXI, S. 436; Berz. Jahresber. Bd. I, S. 85. — Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 92. — Scheerer, ebendas. Bd. XCV, S. 520. 615; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 167. — Sismonda, Turiner Akad. Bd. XXXVII, S. 93; Berz. Jahresber. Bd. XIV, S. 191. — Varrentrapp, Pogg. Ann. Bd. XLV, S. 343.

in normaler Stellung ∞P, das in diagonaler Stellung $\infty P \infty$, die quadratische Pyramide P mit dem Endkantenwinkel = 129° 29′ und mit dem Seitenkantenwinkel = 74° 14′, die Basisfläche, beobachtet werden, ausserdem finden sich noch andere quadratische Pyramiden, octogonale Pyramiden und octogonale Prismen. Die Krystalle sind vorherrschend prismatische, seltener pyramidale, sie sind auf- und eingewachsen, verwachsen, zu stengligen bis körnigen Aggregaten, die bis in das Dichte übergehen; er ist unvollkommen spaltbar parallel den beiden Prismen $\infty P \infty$ und ∞P, der Bruch ist muschlig, uneben bis splittrig. Er ist vorherrschend braun oder grün gefärbt, hell oder dunkel bis fast schwarz, auch gelb, selten blau; er ist glasartig glänzend auf den Krystallflächen zuweilen sehr stark, auch wachsartig besonders auf den Bruchflächen, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, spröde, hat weissen Strich, die Härte = 6,0 bis 7,0 und das specif. Gewicht = 3,2 bis 3,5. Vor dem Löthrohre schmilzt der Vesuvian leicht und mit Aufschäumen zu einem gelblichgrünen bis braunen Glase, zeigt mit Borax oder Phosphorsalz geschmolzen Eisenreaction und in letzterem ein Kieselskelett. In Salzsäure ist er nur unvollständig nach dem Schmelzen aber vollständig auflöslich, Kieselgallerte abscheidend. *K.*

Vetiver, Kus-Kus, Iwarancusawurzel, der Wurzelstock einer indischen Grasart, wahrscheinlich von *Anatherum muricatum*, vielleicht auch von verschiedenen anderen ähnlichen Arten *Andropogon Schoenanthus* L. u. a. m. Diese Wurzel wird in Ostindien zu Decken, Matten, Schirmen u. s. w. verarbeitet; beim Befeuchten dieser Gegenstände mit Wasser verbreiten sie den angenehmen Geruch der Vetiverwurzel. Die Wurzel enthält zwei ätherische Oele, ein flüchtigeres welches leichter als Wasser ist, und ein weniger flüchtiges von dickflüssiger Beschaffenheit (Cap); 100 Pfund guter Wurzeln geben etwa $^7/_8$ Pfund ätherisches Oel, welches Aehnlichkeit mit dem Sandelholzöl hat.

Man verwendet des angenehmen Geruchs wegen die Vetiverwurzel theils unmittelbar, oder man benutzt die alkoholische Tinctur oder endlich das ätherische Oel der Wurzel [1]).

Das Oel von *Andropogan Schoenanthus* Roxb. (nicht Lin.), kommt als Verbenaöl oder *Lemon Grass-oil* besonders von Ceylon in den Handel; es riecht dem Citronöl sehr ähnlich und wird seines niederen Preises wegen vielfach zu Parfümerien gebraucht. *Fe.*

Viburnum. *V. Opulus* L. Der Schneeballenstrauch, eine zu den *Caprifoliaceae* gehörende Pflanze. Kraemer [2]) giebt an, in der Rinde dieser Pflanze, welche früher als *Cortex Sambuci aquaticae* officinell war, neben Gerbstoff und anderen gewöhnlichen Bestandtheilen einen eigenthümlichen Bitterstoff (er nennt ihn Viburnin) gefunden zu haben und eine eigenthümliche flüchtige Säure, die er für verschieden hielt von der in den Beeren enthaltenen Säure; Moro [3]) hat aber später gezeigt, dass diese Säure wie die der Beeren Valeriansäure sei.

[1]) Archiv d. Pharm. [3.] Bd. XCVIII, S. 94; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 83. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. XL, S. 265; Buchn. Repert. Bd. XC, S. 442. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LV, S. 330.

Leo[1]) hat versucht, den Farbstoff, welcher sich im Safte der ausgepressten frischen Beeren findet, abzuscheiden; er wird durch Zinnsalze auf Zusatz von etwas Kali roth oder violett gefällt. Die flüchtige Säure der Beeren erkannte Chevreul als identisch mit seiner Delphinsäure oder Phocensäure, die dann ja auch als identisch mit Valeriansäure sich zeigte (s. unter Valeriansäure). *Fe.*

Viburnumsäure. Die in der Rinde enthaltene flüchtige Säure, später als identisch mit Delphinsäure und Valeriansäure (s. d. Art.) erkannt.

Vicariirende Bestandtheile. Fuchs[2]) zeigte, dass einige Körper in manchen Verbindungen an die Stelle von anderen treten können ohne Aenderung der Form zu veranlassen; er nannte diese Körper vicariirende Bestandtheile (s. unter Isomorphismus Bd. IV, S. 150).

Vicia, Wicken. Die am häufigsten benutzte Art ist *V. sativa*. Schleiden u. Schmid[3]) haben die Entwickelung dieser Pflanze durch Vergleichung der elementaren Zusammensetzung ihrer Theile in verschiedenen Entwickelungsperioden studirt. In der ersten Periode (18 Tage nach dem Aussäen) war das Gewicht der Pflanze etwa im Verhältniss wie 1 : 1,29 kleiner als das des Samens; die absolute Menge des Stickstoffs vermehrte sich von der ersten Periode bis Ende der Reife um das 32fache, die des Kohlenstoffs um das 67fache, des Wasserstoffs um das 65fache und des Sauerstoffs um das 70fache. Nach Schwerz liefert die Pflanze im Mittel 30 Thle. Samen auf 70 Thle. Stroh. Der Samen enthält die gewöhnlichen Bestandtheile der Leguminosen, nach Goebel enthalten 100 Thle. Samen 39 Thle. Stärkmehl, 4 Kleber; Greif erhielt 68 Stärkmehl, 2 Kleber, sonst Zucker, Eiweiss und andere Bestandtheile; 100 Thle. der lufttrockenen Pflanze geben im Sande gewachsen 6,8 Proc., in künstlicher Ackererde gewachsen 9,2 Proc. Asche; erstere enthielt 50,3 Proc. in Wasser lösliche, 36,3 in Säuren lösliche und 13,1 in beiden Flüssigkeiten unlösliche Theile; letztere enthielt 37,2 in Wasser lösliche, 44,8 in Säuren lösliche und 17,4 in beiden Flüssigkeiten unlösliche Theile (Wiegmann u. Polstorf).

Nachstehende Tabelle giebt die Zusammensetzung der Asche von Wicken; I. nach Sprengel[4]), II. nach Lewi[5]); nach Letzterem ist sie frei von Kohlensäure. Cohen[6]) giebt die Zusammensetzung der Asche von Wickensamen von Neufchatel (III.). Das lufttrockene Stroh enthält 10 bis 12 Proc. Wasser, 26,0 Proc. durch Wasser und 30,7 durch Kalilauge ausziehbare Bestandtheile, 42,0 Proc. Faser und 5,10 Proc. Asche (s. IV.) (Sprengel[7]).

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. XLVI, S. 120. — 2) Schweigg. Journ. Bd. XV, S. 382. — 3) Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 138. — 4) Journ. f. techn. u. ök. Chem. Bd. X, S. 350. — 5) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 421. — 6) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 288. — 7) Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. VI, S. 398.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
Aschenmenge	2,29	2,40	5,10	2,6	6,50	1,62	2,25
Kali	39,1	30,3	35,5	24,7	32,8	17,6	16,4
Natron	27,1	9,8	—	13,1	—	—	3,0
Kalk	7,0	4,7	38,3	8,0	20,7	52,5	55,5
Magnesia	6,2	8,4	6,3	4,8	5,3	8,9	4,3
Eisenoxyd	0,4	0,7	0,2	0,8	0,6	0,7	—
Phosphorsäure	6,0	37,8	5,5	29,6	10,6	10,2	7,9
Schwefelsäure	2,2	4,1	2,4	9,7	2,5	4,2	5,5
Kieselsäure	8,7	2,0	8,7	1,1	1,3	2,9	3,8
Chlor.	1,9	—	—		—	2,2	3,1
Thonerde	1,0	—	0,3		—		—
Manganoxyd	0,2	—	0,1	Spur	—	—	0,5
Chlornatrium	—	2,0	2,6	7,5	7,3	—	—

Way u. Ogston[1]) gaben die Zusammensetzung der Asche der ganzen Pflanze (V.); 100 Thle. der frischen Pflanze enthielten 82,9 Thle. Wasser und 1,1 Asche. 1000 Thle. der trocknen Pflanze enthielten 2,38 Thle. Schwefel.

Nach Schwerz liefert 1 Hectare im Mittel 1275 Kilogr. Samen (15 Hectoliter) und 3000 Kilogr. Stroh; der Samen enthält etwa 30,6, das Stroh 153,1 Kilogr., die ganze Pflanze also 183,7 Kilogr. Aschenbestandtheile.

Sprengel[2]) hat noch *Vicia cracca* die Vogelwicke, und *V. dumetorum* die Zaunwicke untersucht; erstere Pflanze enthält 68 Proc. Wasser, 11,5 durch Wasser und 13,8 durch verdünnte Kalilauge ausziehbare Bestandtheile und 1,626 Asche (s. unter VI.). Die Zaunwicke enthält im blühenden Zustande 68,0 Proc. Wasser, 10,4 durch Wasser und 11,5 durch verdünnte Kalilauge ausziehbare Bestandtheile und 2,25 Asche (s. VII.). *Fe.*

Viehsalz wird an manchen Orten unreines Kochsalz genannt, welches theils durch Zusatz von Kohle, Eisenroth u. dergl. absichtlich verunreinigt ist, oder aus der Mutterlauge der Soolen unrein erhalten ist, so dass es nicht wohl als Zusatz zu menschlicher Nahrung, sondern nur zum Viehfutter oder für technische Zwecke gebraucht werden kann.

Vignit, Blaumagneterz, enthält, nach Karsten[3]), 41,12 Eisenoxyd, 29,98 Eisenoxydul, 11,87 Kohlensäure, 3,38 Phosphorsäure, 2,9 Wasser mit etwas Kieselsäure, Thonerde, Magnesia und Kalk. Das im Jurakalkstein bei Vignes im Moseldepartement in Frankreich vorgekommene Mineral bildet grünlichblaue Körner, welche durch ein eben so gefärbtes aber chemisch verschiedenes Bindemittel cementirt erscheinen, matt sind, zuweilen auch etwas metallisch glänzen und das specif. Gewicht = 3,7 haben. Eine eigene Species ist kaum zu vermuthen, sondern es liegt diesem Vorkommen wahrscheinlich ein zersetztes Eisenerz zu Grunde. *K.*

Villarsit von Traversella in Piemont entspricht, nach Dufré-

[1]) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 661, Tab. B. — [2]) Journ. f. techn. u. ökonom. Chem. Bd. VIII, S. 355 u. 356. — [3]) Dessen Archiv f. Bergbau. Bd. XVI, S. 30.

noy's Analyse [1]), der Formel 4 ($3 MgO . SiO_3$) + 3 HO, mit etwas Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk und Kali und wird als eine Pseudomorphose nach Olivin betrachtet, weil seine Gestalten wie andere Serpentinpseudomorphosen nach Olivin mit denen dieses Minerals übereinstimmen und das Mineral serpentinartig geworden ist; grünlich- bis graulichgelb, gelblichgrün, durchscheinend, hat die Härte = 3,0 und das specif. Gewicht = 2,9 bis 3,0. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar, giebt mit Borax ein grünes Email und wird von starken Säuren zersetzt. Es findet sich derb und in körnigen Aggregaten auf einem Magneteisenerzlager. *K.*

Vinäther nennt L. Gmelin das Aethyloxyd.

Vinafer. Mit diesem Wort bezeichnet Gmelin die Verbindungen des Aethyls mit den Halogenen: Chlorvinafer, Jodvinafer u. s. w.

Vinamester, syn. Amethane, nennt Gmelin die Verbindungen der Curbaminsäure, der Oxaminsäure u. s. w. mit Aethyloxyd, als Carbevinamester, Oxavinamester u. s. w. bezeichnet.

Vinars von L. Gmelin, syn. Arethase von Laurent (s. unter Kakodylchlorür Bd. II, 1, S. 266.

Vinca. Die Blätter von *V. minor* L. waren früher als adstringirendes Mittel officinell. Lucas [2]) hat versucht, aus dem alkoholischen Auszuge der Blätter den Bitterstoff abzuscheiden nach der Methode, welche Stas zur Auffindung von Alkaloiden benutzt hat (s. d. 2. Aufl. Bd. I, S. 461). Er bekam so eine sehr geringe Menge (4 Gran von 12 Unzen) einer gelblichen amorphen Masse, die in Wasser schwamm, in Alkohol oder Aether leicht löslich ist. Der Körper löst sich in verdünnten Säuren, die Lösungen schmecken bitter, sie werden durch Gerbsäure gefällt und hinterlassen beim Abdampfen firnissartige Massen.

Vine, Vinegas nennt L. Gmelin das Oel des ölbildenden Gases C_4H_4.

Vinester nennt L. Gmelin die zusammengesetzten Aetherarten des Aethyloxyds z. B. Ameisenvinester, Salpetervinester, Essigvinester u. s. w.

Vinetin (von *vinetier* dem französischen Namen von *Berberis vulgaris*) nennt Wacker [3]) die aus der Wurzelrinde von *Berberis vulgaris* von Polex dargestellte und Oxyacanthin genannte Base (siehe Bd. V, S. 822), welcher letztere Name auch einer aus *Crataegus Oxyacantha* von Leroy dargestellten mit der ersten nicht identischen Base gegeben ist.

Wacker hat das Oxyacanthin der Berberiswurzel oder Vinetin, welches Wittstein auch aus einer mexicanischen Berberis gefunden hat, näher untersucht. Die lufttrockene Base ist nach seiner Angabe $C_{32}H_{23}NO_{11} + HO$; es schmeckt rein bitter, löst sich in 30 Thln. kal-

1) Annal. des min. [4.] T. I, p. 387; Pogg. Annal. Bd. LVI, S. 642; Bd. LVIII, S. 666. — 2) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XCVII, S. 147. — 3) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. X, S. 177; Chem. Centralbl. 1861, S. 321.

tem und 1 Thl. heissem Alkohol von 90 Proc., in 125 Thln. kaltem und 4 Thln. heissem Aether; es ist in Chloroform, fetten und ätherischen Oelen leicht löslich.

Das Vinetin schmilzt bei 139° C. und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das chlorwasserstoffsaure Salz, $C_{32}H_{23}NO_{11} . HCl + 4 HO$, krystallisirt in weissen Warzen; das essigsaure Salz krystallisirt nicht; das oxalsaure Salz bildet schwerlösliche Krystallnadeln; das salpetersaure Salz enthält 4 Aeq. HO und ist schwerer löslich als das schwefelsaure Salz. *Fe.*

Viola. *V. odorata* L., das Veilchen. Die Bestandtheile dieser Pflanze sind höchst unvollkommen untersucht. Die wohlriechenden Blüthen sollen neben dem Farbstoff geringe Spuren ätherisches Oel, zwei Säuren (s. Violensäure), einen brechenerregenden Stoff (siehe Violin), Zucker und andere Stoffe enthalten. Der Farbstoff der Blüthen wird durch Säuren leicht roth durch Basen grün gefärbt. Um den für sich leicht veränderlichen Farbstoff haltbar zu machen, wird der frisch bereitete mit reinem Wasser dargestellte Auszug mit hinreichend Zucker versetzt erhitzt (der sogenannte Veilchensyrup *Syrupus violarum*, der Apotheken); der wässerige Auszug soll sich auch ohne Zuckerzusatz conserviren, wenn er in verstopften Flaschen allmälig bis zum Sieden erhitzt wird, und dann luftdicht verschlossen und gegen Licht geschützt aufbewahrt wird (Geiger). Nach Erdmann hält sich ein Auszug der Veilchen mit Essig in kleinen vollgefüllten Flaschen an einem kühlen Ort, und giebt vorsichtig mit Alkali neutralisirt eine schön blaue Lösung. Die Blätter und Samen wie die Wurzeln von *Viola odorata* sollen auch Violin (s. d. Art.) enthalten, die Wurzeln enthalten ausserdem Stärkmehl, eine gelbfärbende Substanz und andere Stoffe.

Viola tricolor L., welche Pflanze als *Herba jaceae* officinell ist, enthält einen gelbfärbenden Stoff, Harz, Pflanzenschleim und andere Substanzen, aber kein Violin (Boullay). *Fe.*

Violan von St. Marcell in Piemont, woselbst er mit dem Piemontit genannten Manganepidot vorkommt, soll nach Plattner's Bestimmung [1]) ein Silicat von Thonerde, Kalk, Magnesia und Natron sein, welches auch Eisen und Mangan enthält. Es fand sich derb und in undeutlichen stenglig-körnigen Aggregaten, ist nach zwei Richtungen spaltbar, wobei die Spaltungsflächen nicht viel von 90° abweichen, ist dunkel violblau, glasartig glänzend, fast undurchsichtig, hat die Härte = 5,0 bis 6,0 und das specif. Gewicht = 3,233. Vor dem Löthrohre schmilzt es ziemlich leicht zu klarem Glase und färbt dabei die Flamme stark gelb, reagirt mit Borax und Phosphorsalz auf Mangan und Eisen, mit Soda auf Mangan und zeigt im Phosphorsalz ein Kieselskelet. *K.*

Violantin [2]) nennt Baeyer ein von ihm entdecktes Derivat der Harnsäure, ein dem Alloxantin analoges Product, eine Verbindung von Dilitursäure mit Violursäure. Formel des trockenen Violantins $C_{16}H_6N_6O_{18}$; die krystallisirte Substanz enthält noch 8 HO. Das

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 329.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVII, S. 223.

Violantin entsteht leicht durch Vereinigung beider genannter Säuren, analog wie das Alloxantin aus Alloxan und Dialursäure:

$$\underbrace{C_8H_3N_3O_8}_{\text{Violursäure}} + \underbrace{C_8H_3N_3O_{10}}_{\text{Dilitursäure}} = \underbrace{C_{16}H_6N_6O_{18}}_{\text{Violantin.}}$$

Dieser Körper entsteht daher jedes Mal bei der unvollständigen Oxydation der Violursäure einerseits so wie bei der unvollständigen Reduction der Dilitursäure andererseits. Man erhält ihn durch Mischen heisser concentrirter Lösungen der beiden Säuren, wo er beim Erkalten auskrystallisirt. Das Violantin kann aus Hydurilsäure dargestellt werden beim Behandeln derselben mit verdünnter Salpetersäure (5 Grm. Hydurilsäure mit 5 C.C. Wasser angerührt, dann mit 7,5 C.C. Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht versetzt) und schwaches Erwärmen durch Eintauchen in heisses Wasser (bis sich an den Rändern eine gelbe Färbung zeigt); beim Herausnehmen tritt dann eine heftige Reaction ein, und es scheidet sich Violantin als gelblichweisses körnig krystallinisches Pulver ab. War zu schwach erhitzt, so bildet sich hierbei hauptsächlich Violursäure, bei zu starkem Erhitzen auf der anderen Seite Dilitursäure.

Das Violantin ist löslich in Wasser, zerfällt aber dabei in Violursäure und Dilitursäure; aus einem Gemenge gleicher Theile Alkohol und Wasser so wie aus Essigsäure lässt es sich zum Theil unzersetzt krystallisiren, zum Theil wird es aber dabei auch zersetzt. Das trockene Violantin zersetzt sich auf 120°C. erhitzt auf einmal durch die ganze Masse unter Entwickelung von Gas und unter Zurücklassung eines braunen in Kalilauge mit rother Farbe löslichen Körpers. Das Violantin verhält sich ganz wie ein Gemenge von Violursäure und Dilitursäure, in welche beiden Bestandtheile es leicht zerfällt; es spaltet sich wie beim Lösen in Wasser so auch beim Erhitzen mit den Salzlösungen starker Säuren, indem sich hierbei dilitursaures Salz und freie Violursäure bildet. Beim Erhitzen mit essigsaurem Salz entsteht gleichzeitig dilitursaures und violursaures Salz, wobei sich das unlöslichere Salz abscheidet; die sich ausscheidenden im reinen Zustande farblosen dilitursauren Salze sind durch anhängendes violursaures Salz meistens stark gefärbt. So giebt das Violantin auf Zusatz von essigsaurem Kali einen grünlichblau gefärbten Niederschlag von saurem dilitursauren Kali; mit essigsaurem Natron scheiden sich rothgefärbte Krystalle von saurem dilitursauren Salz ab. Verschiedenartige Salze derselben Basis zeigen sich etwas verschieden; so giebt essigsaurer Baryt einen rothen Niederschlag von dilitursaurem Salz, Chlorbarium fällt weissen dilitursauren Baryt, während Violursäure in Lösung bleibt; essigsaures Kupferoxyd giebt einen olivengrünen Niederschlag, der eine Violantinverbindung zu sein scheint; schwefelsaures Kupfer giebt weisse Nadeln von dilitursaurem Salz. Essigsaures Blei giebt rothe Krystalle von violursaurem Blei und einen gelblichweissen Niederschlag von dilitursaurem Salz. Ammoniakgas färbt Violantin blau; wässeriges Ammoniak zerlegt es in violursaures und dilitursaures Salz.

Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff reduciren das Violantin leicht zu Uramil. *Fe.*

Violensäure, Veilchensäure. Peretti[1]) giebt an, dass

[1]) Bullet. des scienc. math. 1829 Mai, p. 368; Buchn. Repert. Bd. XL, S. 130.

die Veilchenblumen zwei Säuren enthalten, eine rothe Säure und eine weisse Säure. Die letztere Säure soll in farblosen seidenglänzenden Prismen krystallisiren, bitter schmecken, sich in Wasser, Alkohol und Aether lösen, sie soll mit Basen gelbe Salze bilden, welche die Haut färben. Das Silber- und Eisensalz sollen löslich und krystallisirbar sein. *Fe.*

Violetter Lack, *violet végétal*, ein aus Blauholzabkochung durch Thonerde gefällter Lack.

Violin. Viola-Emetin. Nach Boullay ist in allen Theilen von *Viola odorata* in Blüthen wie in Blättern, Samen und Wurzeln eine dem Emetin ähnliche aber doch von ihm verschiedene brechenerregende Pflanzensubstanz, welche er Violin nennt. Die Substanz wird aus dem alkoholischen Extract der Pflanze dargestellt. Das Extract wird mit Aether gereinigt, der Rückstand mit Bleioxydhydrat gefällt, und der getrocknete Niederschlag mit sehr verdünnter Schwefelsäure ausgekocht, die Lösung mit Alkohol ausgezogen, bei dessen Verdunsten Violin als amorphes gelbes Pulver zurückbleibt. Das Violin ist schwerlöslich in Wasser, unlöslich in Aether, leichtlöslich in Alkohol, es schmeckt bitter und scharf, und wirkt brechenerregend, nach Orfila giftig.

Das Violin soll sich von Emetin dadurch unterscheiden, dass es leichter in Wasser, schwieriger in Alkohol löslich ist, besonders aber dadurch, dass es geröthetes Lackmuspapier nicht blau, sondern grün färbt (?).

Das Violin ist noch nicht rein dargestellt, und nicht genau genug untersucht, um zu sagen, ob es ein eigenthümlicher Körper ist; es ist wahrscheinlich im reinen Zustande identisch mit Emetin. *Fe.*

Violin nennt Price[1]) einen durch Behandeln von Anilin mit Schwefelsäure und Bleihyperoxyd erhaltenen blauen Niederschlag.

Violursäure[2]) oder Nitrosobarbitursäure nennt Baeyer ein von ihm entdecktes Derivat der Harnsäure, ein Mittelglied zwischen Uramil (s. S. 29) und Dilitursäure (s. 2te Aufl. Bd. II, 3, S. 467 und Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. CXXVII, S. 211), welches er als Zersetzungsproduct der Hydurilsäure erhielt (s. Bd. III, S. 956; die Formel der Hydurilsäure ist nach ihm $C_{16}H_6N_4O_{12}$, nicht wie dort angegeben $C_{12}H_4N_3O_{10}$). Die Violursäure ist $C_8H_3N_3O_8$, oder $HO.C_8H_2N_3O_7$; ihre rationelle Formel $= C_8H_3(NO_2)N_2O_6$; sie enthält also Stickoxyd und entsteht aus der Hydurilsäure durch Einwirkung von Salpetersäure, von salpetriger Säure oder salpetrigsaurem Salz:

$$\underbrace{C_{16}H_6N_4O_{12}}_{\text{Hydurilsäure}} + NO_5 = \underbrace{C_8H_3N_3O_8}_{\text{Violursäure}} + \underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + HO;$$

oder

$$\underbrace{C_{16}H_6N_4O_{12}}_{\text{Hydurilsäure}} + KO.NO_3 + 2NO_3 = \underbrace{KO.C_8H_2N_3O_7}_{\text{Violursaures Kali}} + \underbrace{C_8H_2N_2O_8}_{\text{Alloxan}} + 2HO + 2NO_2.$$

Die Violursäure bildet sich auch bei theilweiser Reduction von

[1]) Repert. of Patent-Inv. 1860 Fevr., p. 159; Dingl. polyt. Journ. Bd CLV, S. 306. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVII, S. 200.

Dilitursäure ($C_8H_3N_3O_{10}$) durch vorsichtiges Erhitzen derselben in Glycerin so wie durch Reduction von dilitursaurem Eisen mit Cyankaliumlösung. Es entsteht hier immer nur etwas Violursäure gemengt mit anderen Substanzen, so dass die Gewinnung der reinen Violursäure sehr schwierig ist.

Die Violursäure wird erhalten, wenn man Hydurilsäure mit Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht übergiesst; das hierbei entstehende gelbe krystallinische Pulver enthält neben Violursäure auch Violantin (s. d. Art. S. 278) und unzersetzte Hydurilsäure. Dieselben Producte entstehen bei Einwirkung freier salpetriger Säure. Wird Hydurilsäure mit Wasser und mit gelöstem salpetersauren Kali gemischt auf dem Wasserbade erwärmt, so bildet sich tief veilchenblaues violursaures Kali; durch abwechselnden Zusatz von Essigsäure (damit nicht freies Kali, das zersetzend wirken würde, vorhanden ist, aber auf der anderen Seite auch unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses der Säure) und salpetrigsaurem Kali bildet sich noch mehr davon; nach Abfiltriren der Mutterlauge wird das Salz mit etwas Wasser abgewaschen, in heisser Lösung mit Chlorbarium zersetzt, worauf der ausgewaschene violursaure Baryt mit verdünnter Schwefelsäure genau zerlegt wird; das Filtrat giebt bei 60° bis 70° C. abgedampft reine Violursäure (etwa $^3/_5$ der Hydurilsäure).

Die Violursäure krystallisirt in glänzenden bald kleineren bald grösseren rhombischen Octaëdern von gelblicher Färbung (die den Schwefelkrystallen sehr ähnlich sehen), von der Zusammensetzung $C_8H_3N_3O_8 + 2HO$. Die kleineren Krystalle behalten an der Luft ihre Durchsichtigkeit, die grösseren Krystalle, obgleich dieselbe Zusammensetzung zeigend, werden bald undurchsichtig. Die Krystalle verlieren bei 100° C. das Krystallwasser; sie lösen sich ziemlich leicht in kaltem leichter in heissem Wasser, Alkohol fällt die Lösung nicht.

Die Violursäure schimmelt leicht in wässeriger Lösung; bis zum Sieden erhitzt zersetzt sie sich; auch die trockene Säure zersetzt sich beim stärkeren Erhitzen unter Entwickelung rother Dämpfe.

Durch Einwirkung von Salpetersäure geht die Violursäure in Dilitursäure über; nach Baeyer indem sich aus der Nitrososäure eine Nitrosäure bildet:

$$\underbrace{C_8H_3(NO_2)N_2O_6}_{\text{Violursäure}} + 2O = \underbrace{C_8H_3(NO_4)N_2O_6}_{\text{Dilitursäure.}}$$

Er nimmt daher in beiden Säuren als Radical eine für sich nicht bekannte Säure an: $C_8H_4N_2O_6$ die Barbitursäure; er nennt die erstere Nitrosobarbitursäure, die letztere Nitrobarbitursäure.

Bei Einwirkung von Brom auf eine wässerige Lösung von Violursäure bildet sich unter Entwickelung rother Dämpfe Alloxanbromid und Bromwasserstoff:

$$\underbrace{C_8H_3(NO_2)N_2O_6}_{\text{Violursäure}} + 4Br + HO = \underbrace{C_8H_2Br_2N_2O_6}_{\text{Alloxanbromid}} + 2HBr + NO_3.$$

Mit Chlorkalk erwärmt giebt Violursäure Chlorpikrin. Mit überschüssiger Kalilauge erhitzt giebt sie unter schwacher Entwickelung von Ammoniak eine noch nicht weiter beschriebene Säure die Hydroviolursäure. Mit Natron-Kalk trocken erhitzt giebt die Violursäure allen Stickstoff in Form von Ammoniak ab.

Reducirende Substanzen, Schwefelwasserstoff, Jodwasserstoff u. a., verwandeln die Violursäure in Uramil d. i. die Amidoveränderung der Barbitursäure; so giebt Schwefelwasserstoff:

$$\underbrace{C_8H_3(NO_2)N_2O_6}_{\text{Violursäure}} + 4\,HS = \underbrace{C_8H_3(NH_2)N_2O_6}_{\text{Uramil}} + 4\,S + 2\,HO.$$

Schwefligsaures Ammoniak giebt beim Erwärmen unter Bildung von Schwefelsäure thionursaures Ammoniak.

Mit Dilitursäure verbindet sich die Violursäure leicht zu Violantin (s. d. Art. S. 278).

Die Violursäure ist eine einbasische Säure, sie zersetzt die essigsauren Salze, nicht die Chlormetalle; die Salze sind $RO.C_8H_2N_3O_7$; sie sind ausgezeichnet durch ihre schöne und mannigfaltige Färbung, besonders durch die schön blaue Färbung des Kalisalzes, die aber mit überschüssiger Kalilauge behandelt roth wird, und der tief blauen Lösung des Eisenoxydulsalzes.

Violursaures Ammoniumoxyd, $NH_4O.C_8H_2N_3O_7$, krystallisirt in schön dunkelblauen wasserfreien Prismen.

Violursaurer Baryt, $BaO.C_8H_2N_3O_7 + 4\,HO$, fällt aus gelöstem violursauren Kali mit Chlorbarium in rothen glänzenden quadratischen Tafeln, die in kaltem Wasser beinahe unlöslich sind; sie verlieren das Krystallwasser bei etwa 230° C. vollständig.

Violursaures Bleioxyd, $PbO.C_8H_2N_3O_7 + 4\,HO$, wird mittelst doppelter Zersetzung in kleinen rothen Krystallen erhalten, die beim Trocknen dunkelroth werden.

Beim Fällen von violursaurem Alkali mit Bleiessig bildet sich ein röthliches basisches Salz (es enthielt 68 Proc. Blei und 0,5 Proc. Wasserstoff), welches einer einfachen Formel nicht entspricht.

Violursaures Eisenoxydul. Essigsaures Eisenoxydul giebt auf Zusatz von Violursäure eine tief dunkelblaue Lösung, aus welcher Alkohol violursaures Eisenoxydul in sechsseitigen Tafeln mit rothem Metallglanz abscheidet; sie lösen sich leicht und mit dunkelblauer Farbe in Wasser.

Violursaures Kali: $KO.C_8H_2N_3O_7 + 4\,HO$. Das Salz bildet tiefblaue Blätter oder Prismen; es löst sich viel leichter in heissem als in kaltem Wasser; die Lösung ist tiefblau. Das Salz wird bei 115° bis 120° C. wasserfrei und ist dann grünlichblau. Mit überschüssiger Kalilauge versetzt wird die gelöste Violursäure roth, vielleicht durch Bildung eines basischen Salzes; doch gelang es nicht ein solches darzustellen.

Aus einer Lösung von violursaurem Kali in heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung $2(KCl.C_8H_3N_3O_8) + HCl + 12\,HO$ in farblosen grossen glänzenden Prismen, die an der Luft schnell verwittern, in Wasser leicht in Alkohol aber wenig löslich sind; bei 100° C. verlieren die Krystalle das Wasser und die Salzsäure, die zurückbleibende Verbindung ist $KCl.C_8H_3N_3O_8$.

Violursaurer Kalk bildet ziegelrothe Krystalle.

Violursaures Kupferoxyd ist ein amorpher olivengrüner Niederschlag.

Violursaure Magnesia, $MgO.C_8H_2N_3O_7 + 6\,HO$, wird durch Fällen von Violursäure oder dem Kalisalz derselben mit essigsaurer Magnesia erhalten; beim Vermischen verdünnter warmer Lösungen

scheidet es sich beim Erkalten in grösseren rhombischen harten und glänzenden purpurrothen Krystallen ab. Bei 120° C. getrocknet wird das Salz ziegelroth.

Violursaures Natron bildet rothe aus kurzen Nadeln bestehende Warzen, die in heissem Wasser leicht löslich sind.

Violursaures Silberoxyd wird als violetter galatinöser Niederschlag erhalten. *Fe.*

Viperngift, Schlangengift[1]. Das Secret der Giftdrüsen giftiger Schlangen und Vipern ist chemisch so gut wie nicht gekannt. Am genauesten ist noch untersucht das Secret der Giftdrüsen von *Vipera Redii* und *V. torva.* Dieses ist eine etwas klebrige hellgelbe geruchlose Flüssigkeit, welche schwerer wie Wasser ist, mit welchem geschüttelt es sich emulsionirt; der Geschmack scheint bei den verschiedenen Giftschlangen verschieden zu sein, bei *Vipera Redii* nach Fontana fettig, bei *V. torva* nach Mead brennend. Die Reaction des Secretes wird verschieden angegeben; das Gift von *Vipera Redii* ist nach Fontana neutral, während jenes von *V. torva* nach Mead und Heller im frischen Zustande stark sauer reagiren soll. Durch Behandlung des Viperngiftes mit Alkohol und Aether will Lucien Bonaparte einen stickstoffhaltigen neutralen geruch- und geschmacklosen weisse Schüppchen bildenden dem Ptyalin (?) ähnlichen Stoff dargestellt haben. Im getrockneten Zustande bildet das Viperngift eine feste bröckliche durchscheinende Masse, dem Gummi arabicum ähnlich, die nach Mead unter dem Mikroskop spinnenartig (?!), oder auch wohl faserig, dann wieder krystallinisch erscheint. Das Klapperschlangengift ist nach S. Weir und Mitchell eine gelbe eiweissartige Flüssigkeit von saurer Reaction und 1,044 specif. Gewicht, deren Wirkung durch Kochen wenig, durch Gefrierenlassen gar nicht beeinträchtigt wird, und auch durch Säuren, Alkalien, Alkohol nicht verloren geht. Es soll zwei Albuminate enthalten, von welchem das eine durch Kochen und durch Alkohol coagulirt wird, während das andere nur durch letzteres Agens gefällt wird. Letzteres wurde als der wirksame Stoff bezeichnet und Crotalin genannt. Barton beschreibt das Klapperschlangengift als grün, und um so wirksamer je dunkler es ist. Das Gift von *Naja tripudians* ist nach Russel geschmacklos. Getrocknet behalten die Schlangengifte Jahre lang ihre Wirksamkeit. So giebt Mangili an, dass das Gift der *Vipera Redii* getrocknet in einem Fläschchen aufbewahrt, noch 22 bis 26 Monate wirksam sei; Breschet fand Schlangengift aus Indien noch nach 3 Jahren wirkend, ja nach Christison's Angaben hält sich das Gift von *Naja tripudians* 15 Jahre lang. Nicht so lange hält sich dasselbe in Weingeist; hat eine Schlange schon Jahre lang in Spiritus gelegen, so ist sie nicht mehr giftig. Alle diese Angaben geben über die chemische Natur des Giftes und den Grund seiner Wirkung nicht die geringsten Auf-

[1] Literatur: Fontana, über das Viperngift, Berlin 1787, S. 4; John's chem. Laborat. 1808, S. 508. — Mead u. Jussieu, mechanical account of poisons, London 1702, p. 12. — Mangili, Giornale di fisica, T. IX, p. 458; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. IV, p. 169. — Lucien Bonaparte, Gaz. toscana 1843. — van Hasselt, Handb. d. Giftlehre, deutsch von Henkel, 1862. — A. u. Th. Husemann, Handb. d. Toxikologie 1862, S. 304 u. ff. — Christison, Treatise on poisons.

schlüsse. Auch über den Modus der letzteren ist man keineswegs im Klaren. Da es unwirksam für kaltblütige Thiere ist, dagegen bei warmblütigen schnell Herz, Gefässsystem und Blut afficirt, wird es meist zu den septischen Giften gestellt; einige Autoren heben mehr seine locale Entzündung: Phlebitis und Endocarditis erregende Wirkung hervor, wieder andere meinen, es rufe eine Art Gährung im Blute hervor u. s. w. Die Wirkung scheint nur einzutreten, wenn das Gift unmittelbar mit dem Blute in Berührung kommt, von der unverletzten Haut und vom Magen aus ist es unwirksam. Charakteristisch für Vergiftungen mit Schlangengift sind grosse Schmerzhaftigkeit der Wunden, wobei sich der Schmerz nicht auf die Wundstelle beschränkt, sondern sich weiter verbreitet, enorme Anschwellungen des getroffenen Gliedes mit seröser Infiltration, und nicht selten Gangrän. Die entfernten Wirkungen sind nicht constant und geben sich nur bei Bissen grosser tropischer Schlangen zu erkennen: Schwindel, Angstgefühl, Verdunklung der Sinne, Zittern, Ohnmachten, Durst, Hydrophobie, Sprachlosigkeit, keuchendes Athmen, Erbrechen, Gelbsucht, narkotische und tetanische Erscheinungen. *G.-B.*

Virginische Säure nennt Quevenne[1]) eine in der Senegawurzel, welche aus Virginien kommt, vorhandene Säure, die an das fette Oel der Wurzel gebunden sein und durch Erhitzen desselben auf 200° C. erhalten werden soll. Es soll eine röthlichgelbe stark riechende und scharf schmeckende ölige Flüssigkeit sein, die sich in Alkohol, in Aether und in Alkalien löst. Eine nähere Untersuchung fehlt.

Viride aeris, syn. Grünspan.

Viridin, syn. Chlorophyll oder Blattgrün.

Viridin hat Thenius[2]) eine Base $C_{24}H_{19}N$ aus dem Steinkohlentheer genannt; ihr specif. Gewicht = 1,017, sie siedet bei 230° C., löst sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol oder Aether. Das Platindoppelsalz $C_{24}H_{19}N . HCl . PtCl_2$ ist grünbraun in Wasser Alkohol und Aether unlöslich. Das Quecksilberdoppelsalz krystallisirt aus Wasser und schmilzt bei 35° C.

Viridinsäure. Ein Zersetzungsproduct der Caffeegerbsäure unter Einfluss von Luft und Ammoniak (s. unter Caffeegerbsäure, 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 632).

Viridinschwefelsäure. Zersetzungsproduct des indigblauunterschwefelsauren Baryts (s. unter Indigo-Schwefelsäuren Bd. IV, S. 52).

Viridul, nach Graf Rasoumovsky als graulichgrüne Geschiebe bei Wien vorgekommen, scheint nach E. F. Glocker[3]) eine Hornstein-Varietät zu sein.

Virolatalg. Das Fett von *Virola sebifera* Anbl. (*Myristica seb.* L.) eines in Carolina und Guiana einheimischen Baums. Zur Ge-

[1]) Journ. de pharm. 1836, T. XXII, p. 449; Buchn. Repert. Bd. LVIII, S. 362. — [2]) Inaugur. Dissert. Göttingen 1861; Chem. Centralbl. 1862, S. 53; Jahresber. 1861, S. 503. — [3]) Dessen Synopsis mineralium. p. 130.

winnung des Fetts werden die Mandeln von der Schale befreit, zu einem Teig zerstossen und mit Wasser ausgekocht. Das Fett ist gelblich, schmilzt bei 40° bis 50° C., löst sich in Alkohol und Aether, zum Theil in Ammoniak; von Kali wird es schwierig vollständig verseift. Eine nähere Untersuchung fehlt (Bonastre[1]).

Viscautschin nennt Reinsch den in Alkohol und Aether unlöslichen Theil des rohen Viscins, nach ihm der Hauptbestandtheil des Vogelleims (s. S. 286).

Viscen. Ein durch trockene Destillation von Viscin erhaltenes Oel (s. S. 286).

Viscin hat Macaire zuerst eine Substanz genannt, welche den klebrigen Bestandtheil der verschiedenen Theile der Blätter und Stengel namentlich der Beeren der Mistel (*Viscum album*) ausmacht und den Hauptbestandtheil des sogenannten Vogelleims bildet. Dieser noch unvollständig untersuchte Körper ist nach Macaire in dem Fruchtboden und Blüthenhüllen von *Atractylis gummifera* enthalten; nach Bouillon-Lagrange in der Rinde von *Ilex aquifolium*, nach Nees von Esebeck in dem Milchsaft von *Ficus religiosa*, nach Vauquelin in dem klebrigen Ueberzug der Zweige von *Robinia viscosa*.

Nach Macaire enthalten die Pflanzen das Viscin nicht fertig gebildet, sondern es entsehe erst durch Gährung; sonst wird gewöhnlich angenommen, dass der Körper fertig gebildet darin sei.

Zur Darstellung des sogenannten Viscin wendet man die genannten Pflanzenstoffe an, besonders die weissen Beeren von *Viscum album*, diese werden mit heissem Wasser zerquetscht und abgeseiht. Reinsch zerquetscht die feingeschabte Rinde der Mistel und knetet sie wiederholt mit Wasser so lange dieses noch etwas löst; es bleibt Viscin zurück gemengt mit Holzfaser, die sich zum Theil mechanisch entfernen lässt. Man kann die Substanzen auch mit Aether lösen, den Auszug abdampfen und den Rückstand mit Alkohol und Aether behandeln, um die darin löslichen Bestandtheile zu entfernen.

Nach Macaire[2]) enthält die Substanz 75 Kohlenstoff, 9 Wasserstoff und 16 Sauerstoff; sie ist klebrig halb durchscheinend, trocknet nicht an der Luft, löst sich nicht in Wasser, Alkohol löst nur einen kleinen Theil auf; dagegen löst sie sich in Aether oder Terpentinöl, beim Verdampfen bleibt sie stark klebend zurück. Fette Oele wirken nicht darauf ein. Durch Erhitzen lässt das Viscin sich entzünden. Durch kaustisches Kali wird es gelöst; durch concentrirte Salpetersäure oder Schwefelsäure wird es zerstört.

Reinsch[3]) erhielt rohes Viscin aus der Rinde von *Viscum album* als eine gelbe sehr zähe und klebende Masse; diese enthielt neben Viscin noch eine in Alkohol lösliche wachsähnliche Substanz und eine in Alkohol und Aether unlösliche Masse das Viscautschin.

Zur Darstellung von reinem Viscin wird die rohe Masse einige Mal mit starkem Alkohol ausgekocht; die gelbe Lösung hinterlässt beim Verdampfen einen gelben wachsähnlichen Körper. Der in Alkohol

[1]) Journ. de pharm. T. XIX, p. 186; Annal. d. Pharm. Bd. VII, S. 49.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. I, S. 415; Berzel. Jahresber. Bd. XV. S. 340.
[3]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. XIV, S. 129; Chem. Centralbl. 1861, S. 145; Jahresbericht 1860, S. 541.

unlösliche gelblichbraune Körper wird mit Aether etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur macerirt; dieses Ausziehen wird 5 bis 6 Mal wiederholt. Der durch Verdampfen der ätherischen Auszüge bleibende Rückstand wird nach vollständigem Verjagen des Aethers mit kaltem Alkohol durchgeknetet, und wenn dieser nichts mehr aufnimmt, einige Tage unter öfterem Durchkneten mit Wasser in Berührung gelassen. Wird die unlösliche Masse nun bei 120° C. getrocknet, so soll der Rückstand reines Viscin sein von der Zusammensetzung $C_{20}H_{23}O_8$. Es ist klar farblos, fast geruchlos und geschmacklos, bei gewöhnlicher Temperatur von Honigconsistenz, lässt sich nicht zu sehr zähen Fäden ausziehen, vom specifischen Gewicht des Wassers; es wird bei 30° C. flüssiger, bei 100° C. ist es flüssig wie Mandelöl und macht auf Papier einen Fettfleck.

Das Viscin reagirt schwach sauer; Verbindungen sind nicht dargestellt.

Durch trockene Destillation wird das Viscin unter einem von 210° C. bis über 275° C. steigenden Siedpunkt zersetzt; es geht zuerst ein dünnflüssiges Oel über, später ein grünliches Oel und dann eine butterähnliche krystallinische Masse; in der Retorte bleibt ein schwarzer asphaltähnlicher Rückstand.

Das zuerst übergegangene sehr dünnflüssige gelbliche Oel hat Reinsch Viscen genannt; es riecht brenzlich, reagirt sauer, hat ein specif. Gewicht von 0,85 und destillirt bei 226° C. fast vollständig über. Mit Natronlauge gemischt erstarrt es zu einem krystallinischen Brei, der mit Wasser destillirt ein angenehm riechendes Oel Viscinol genannt giebt; das unrein zurückgebliebene Natronsalz enthält Viscinsäure, diese Säure ist ein Oel von schwachem der Angelikasäure ähnlichem Geruch, stark sauer reagirend; das Natronsalz dieser Säure ist krystallinisch butterartig, es ist nicht löslich in Wasser, aber ziemlich leicht löslich in Weingeist.

Der in Alkohol und Aether unlösliche Bestandtheil des rohen Viscins enthält Viscautschin; um es zu reinigen wird der Rückstand wiederholt mit rectificirtem Terpentinöl behandelt, wobei Pflanzenfaser und eine braune flockige Masse zurückbleibt; die Lösung in Terpentinöl wird mit Wasser versetzt abgedampft; der klare gelbliche Rückstand wird nun in Aether gelöst (worin er jetzt löslich ist); der Aether wird verdampft und der Rückstand wiederholt mit Weingeist ausgewaschen und dann bei 120° C. getrocknet.

Das Viscautschin hat die Zusammensetzung C_8H_8O (nach Reinsch eine Verbindung von Cautschuk C_8H_7 mit Wasser) einen schwachen Geruch, ist fast geschmacklos, von 0,978 specif. Gewicht; es ist ausserordentlich zähe, klebend wie frisches Baumwachs und elastisch, es lässt sich zu sehr feinen Fäden ausziehen; bei 120° C. hat es die Consistenz von Baumöl. Das Viscautschin ist die Substanz, welche dem Vogelleim seine klebende Eigenschaft ertheilt. Das rohe Viscin enthält etwa 0,5 Viscin, 0,2 Viscautschin und 0,3 wachsartige Substanz. *Fe.*

Viscinol. Ein indifferentes Oel durch Zersetzung von Viscin erhalten (s. oben).

Viscinsäure nennt Reinsch ein Product der trockenen Destillation von Viscin (s. oben).

Viscosimeter nennt Dollfus einen Apparat, um die Dickflüssigkeit einer mit Gummi u. s. w. verdickten Farbeflüssigkeit zu bestimmen; sie beruht auf der Bestimmung der Zeit, welche erforderlich ist, um ein gewisses Quantum der Flüssigkeit aus einer bestimmten Oeffnung ausfliessen zu lassen im Vergleich mit reinem Wasser.

Viscum. *V. album* die Mistel eine zu den Lorantheen gehörende schmarotzende Pflanze, besonders auf Aepfel- und Birnbäumen lebend. Die Blätter und jüngeren Zweige der Pflanze enthalten nach Winckler ausser Viscin etwa 16,7 Proc. Schleimzucker, 5,8 fettes Oel, dann Gerbstoff, Gummi und ähnliche Bestandtheile und eine geringe Menge eines flüchtigen Riechstoffes.

Die Asche der Blätter und Zweige enthält nach Fresenius und Will und nach Reuling die unter I. angegebenen Bestandtheile; C. Erdmann fand in den Blättern 62,5 Wasser und 3,85 Proc. Asche, welche die unter II. angegebenen Bestandtheile enthält; in den Stengeln einer auf einem Aepfelbaum gewachsenen Mistel fand er 56,68 Wasser und 1,9 Proc. Asche von der unter III. angegebenen Zusammensetzung. Reinsch fand in den Stengeln und Blättern einer auf *Pinus sylvestris* gewachsenen Mistel die unter IV. angegebenen Bestandtheile in 100 Asche. Die Rinde der Stengel enthalten weisses Viscin, Gummi, Zucker, Eiweiss, Gerbsäure, Pektin und ähnliche Stoffe (Reinsch), die reifen Früchte harzige Substanzen (Vogelleim) Gummi, Wachs und andere Substanzen.

	I.	II.	III.	IV.
Kali	35,3	19,7	20,1	22,0
Natron		4,3	4,1	3,8
Kalk	19,4	22,6	22,2	21,7
Magnesia.	19,5	9,3	9,7	11,7
Phosphoreisenoxyd .	1,8	1,6	1,6	6,5
Phosphorsäure . . .	16,6	16,4	16,3	14,1
Schwefelsäure . . .	1,4	2,0	2,0	1,7
Kohlensäure. . . .	13,1	16,8	15,7	15,3
Kieselsäure	1,6	1,2	1,0	1,7
Chlor	—	0,8	0,8	0,6
Chlornatrum. . . .	1,0	—	—	— *Fe.*

Visetgelb, Fisetgelb. Der Farbstoff des Fisetholzes ist noch nicht in reinem Zustand dargestellt. Preisser[1]) hat angegeben, diesen gelben Farbstoff, den er Fustein nennt, isolirt zu haben; seine Angaben haben sich durchgängig als falsch erwiesen.

Visetholz, syn. Fustikholz oder Fisetholz (s. Bd. III, S. 137). Ludwig[2]) hat die Reaction dieses Farbholzes angegeben.

Visirgraupen heissen Zwillingskrystalle von Zinnstein mit visirartig einspringenden Winkeln.

Vitellin. Das Albumin des Eigelbes der Hühnereier (s. unter Blutbilder, 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 133, und unter Eigelb, Bd. II, 3, S. 555.)

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 129. — [2]) Chem. Centralbl. 1861, S. 533.

Vitex. *V. agnus castus* L. Der Samen dieses Strauches soll neben einem eigenthümlichen Bitterstoff dem Castin (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 826) eine scharfe flüchtige Materie, viel freie Säure und fettes Oel enthalten. In Griechenland sollen die frischen noch etwas unreifen Beeren zum gährenden Most gesetzt den Wein berauschender machen und sein Sauerwerden verhüten (Landerer [1]).

Vitis. *V. hederacea* L. (*Hedera quinquefolia* Du Roi). Die Blätter dieser Pflanze zeichnen sich bekanntlich im Herbst durch die schön rothe Färbung aus; Wittstein [2]) hat die grünen und rothen Blätter untersucht; er hält den rothen Farbstoff, welcher durch Alkohol ausgezogen wird, für einen eigenthümlichen Körper, den er Cissotannsäure nennt (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 77). 100 Thle. frische Blätter gaben 1,56 Proc. Asche, welche in 100 Thln. enthielt: 23,9 Kali, 12,0 Natron, 20,2 Kalk, 8,0 Magnesia, 0,1 Thonerde, 0,6 Eisenoxyd, 3,1 Schwefelsäure, 15,1 Phosphorsäure, 5,0 Kieselerde, 10,0 Kohlensäure, 1,8 Chlor.

Die Beeren von *Vitis hederacea* L. sollen nach Riegel [3]) Harz, Zucker, Gummi, rothen Farbstoff, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronsäure enthalten.

Vitrinopal, Vitrit, das dem Pechstein verwandte Muttergestein der böhmischen Pyrope, welches, nach Wertheim [4]), 83,72 Kieselsäure, 3,58 Eisenoxyd, 7,57 Kalk, 0,67 Magnesia, 11,46 Wasser enthält und hiernach dem Opal näher zu stehen scheint, wenn nicht gerade die Zersetzung der Pechsteine zu dieser opalartigen Bildung nach Auslaugung der basischen Bestandtheile führt. *K.*

Vitriol, Admonter, syn. Salzburger Vitriol.

Vitriol, Bayreuther, syn. Salzburger Vitriol (s. d. Art.).

Vitriol, blauer, grüner, weisser, s. Vitriole.

Vitriol, rother, syn. Botryogen (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 332).

Vitriol, Salzburger. Ein Gemenge von Eisenvitriol mit Kupfervitriol (s. schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul, Bd. VII, S. 545). Solcher Vitriol kommt jetzt selten vor, indem die beiden Bestandtheile für jeden Gebrauch in den passenden Verhältnissen gemengt werden.

Vitrioläther, syn. Aether, weil aus Alkohol mit Hülfe von Vitriolöl dargestellt.

Vitriolbleierz, syn. Bleivitriol, das natürliche schwefelsaure Blei (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 82.)

Vitriole wurden früher die krystallisirbaren meistens wasser-

[1]) Buchn. Repert. Bd. LIV, S. 90; Bd. LXXXI, S. 229; Buchn. N. Repert. Bd. III, S. 392. — [2]) Buchn. Repert. Bd. XCVI, S. 318; Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. II, S. 161. — [3]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LV, S. 153. — [4]) Rammelsberg, Repert. d. ch. Th. d. Min., S. 107.

haltenden schwefelsauren Metalloxyde genannt und nach den Farben oder nach den Metallbasen unterschieden:

Blauer oder cyprischer Vitriol oder Kupfervitriol (wasserhaltendes schwefelsaures Kupferoxyd);

Grüner Vitriol oder Eisenvitriol (wasserhaltendes schwefelsaures Eisenoxydul);

Weisser Vitriol oder Zinkvitriol (wasserhaltendes schwefelsaures Zinkoxyd).

Als Nickel- oder Kobaltvitriol wird das entsprechende Nickeloxydul- oder Kobaltoxydulsalz verstanden; als Bleivitriol das krystallisirte Bleisulfat. *Fe.*

Vitriolerz, syn. Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340).

Vitriolerze werden besonders die drei Vorkommnisse des Schwefeleisens, der Pyrit oder Schwefelkies, der Markasit oder Strahlkies und der Pyrrhotin oder Magneteisenkies genannt, welche zur Bildung des Eisenvitriols Veranlassung geben und dazu verwendet werden. *K.*

Vitriolgeist, *Spiritus vitrioli*, nannte man früher wohl die verdünnte Schwefelsäure, ursprünglich weil solche verdünnte Säure bei der Destillation von gebranntem Eisenvitriol als das flüchtigere zuerst übergeht.

Vitriolgelb, Gelbeisenerz, Misy zum Theil, nach Rammelsberg's Analyse [1]) eines von Kolosoruk in Böhmen, nach Th. Scheerer's Analysen [2]) eines solchen von Modum in Norwegen, beide der Formel $RO . SO_3 + 4\ (Fe_2 O_3 . SO_3) + 9\ HO$ entsprechend, mit dem Unterschiede, dass der böhmische Kali, der norwegische Natron enthält. Die Vitriolgelb genannten Sulfate, welche nicht im Wasser auflöslich sind, finden sich als Zersetzungsproducte eisenhaltiger Kiese und bilden nierenförmige, knollige, plattenförmige Massen und Ueberzüge von dichter oder kryptokrystallinischer Beschaffenheit mit ebenem, muschligem bis unebenem Bruche, oder erdige lockere Ueberzüge, Anflüge oder Beschläge; sind hellochergelb, zum Theil in das Schwefelgelbe übergehend, schimmernd bis matt, undurchsichtig, haben die Härte = 3,0 und darunter und das specif. Gewicht = 2,729 bis 2,880. Vor dem Löthrohre erhitzt, geben sie Wasser und schweflige Säure aus und hinterlassen einen braunrothen Rückstand, welcher mit Flüssen auf Eisen reagirt; in Salzsäure sind sie schwierig, in Königswasser leicht auflöslich; von Kali und Ammoniak werden sie unter Abscheidung von Eisenoxyd zerlegt. *K.*

Vitrioljöckel, grüner, Trivialname des Eisenvitriols.

Vitriolkies, syn. Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340).

Vitriolküpe heisst das Verfahren Indigo durch Eisenvitriol und Kalk zu reduciren und zu lösen (s. unter Indigküpe, Bd. IV, S. 23).

Vitriolnaphta, syn. Vitrioläther oder Schwefeläther, d. i. Aether.

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 134. — [2]) Ebendas. Bd. XLV, S. 188.

Vitriolocher, $2 Fe_2O_3 . SO_3 + 6 HO$ nach Berzelius[1]), auf der Kupfergrube bei Fahlun in Schweden mit Botryogen vorgekommen und von Beudant[2]) zum Pitticit gerechnet, daher auch Eisensinter genannt, wird neuerdings als Varietät der mit dem Namen Glockerit von Naumann[3]) belegten Species betrachtet, welche sich auch anderwärts findet und nach einer Analyse Hochstetter's[4]) des von Obergrund bei Zuckmantel im österreichischen Schlesien zu derselben Formel führt, wie auch die von Jordan[5]) untersuchten Vitriolocher von Goslar am Harz zeigen. Hiernach ist der Glockerit mit Einschluss des Vitriolocher stalaktitisch, traubig, nierenförmig, mit krummschaliger Absonderung oder aus nicht fest verbundenen Lagen zusammengesetzt, an der Oberfläche glatt oder wellenförmig, gerunzelt u. s. w., dabei stark glänzend mit Wachsglanz, wenn er frisch ist, sonst schimmernd bis matt, durchscheinend bis undurchsichtig, gelblichbraun bis pechschwarz, gelblichgrün, dunkelgrün, hat gelblichbraunen bis ochergelben Strich, ist sehr spröde und leicht zersprengbar, besonders wenn er in trockener Luft liegt, wodurch die stalaktitischen Massen zerklüften und endlich zerfallen, zuletzt in erdige ochrige Massen. Im Glasrohre erhitzt, entwickelt er Wasser und schweflige Säure und wird roth oder braunroth, desgleichen auch vor dem Löthrohre, der Rückstand reagirt auf Eisen. In Wasser ist er unlöslich. *K.*

Vitriolöl, syn. für concentrirte Schwefelsäure, wegen der öligen Consistenz; als Englisches Vitriolöl wird seit früherer Zeit das käufliche Schwefelsäurehydrat, als Nordhäuser, deutsches oder rauchendes Vitriolöl das durch Destillation von calcinirtem Vitriol erhaltene Anhydrid enthaltende Schwefelsäurehydrat bezeichnet.

Vitriolroth, als ein Theil in dem Atramentstein genannten Gemenge verschiedener Zersetzungsproducte in dem alten Manne des Rammelsberges bei Goslar am Harz vorkommend und von F. L. Hausmann[6]) benannt, ist ein seiner Zusammensetzung nach noch unbekanntes Eisensulfat, welches derb, als Ueberzug und Anflug vorkommt, erdigen Bruch hat, matt, undurchsichtig und braunroth ist. *K.*

Vitriolsäure, syn. für Schwefelsäure.

Vitriolsäure, flüchtige, phlogistisirte Vitriolsäure, syn. für schweflige Säure.

Vitriolsalze werden einige natürlich vorkommende wasserhaltende Sulfate auch genannt; der Krystallform nach nennt Mohs den Eisenvitriol „hemiprismatisches Vitriolsalz", den Kupfervitriol „tetartoprismatisches Vitriolsalz" und den Zinkvitriol „prismatisches Vitriolsalz".

Vitriolsalz, flüchtiges narkotisches, nennt Homberg die von ihm entdeckte Boraxsäure, weil er sie bei der Destillation

[1]) Dessen Anwend. d. Löthr. S. 247. — [2]) Dessen Traité d. min. T. II, p. 484. — [3]) Dessen Elemente der Min. S. 250. — [4]) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. Bd. III, S. 131. — [5]) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1854, S. 282. — [6]) Dessen Handb. d. Min. Bd. II, S. 1207.

von Borax mit wasserhaltendem Eisenvitriol erhielt, wo sie mit den Wasserdämpfen übergerissen wird; er glaubte sie habe narkotische Eigenschaften.

Vitriolschiefer, syn. **Alaunschiefer**, so genannt, indem diese Schiefer nicht allein zur Bildung von Alaun dienen und benutzt werden, sondern eben so häufig Vitriole oft auch gleichzeitig mit Alaunen aus ihnen gewonnen werden. *K.*

Vitriolspiritus, syn. **Vitriolgeist**.

Vitriolstein, syn. für **geschmolzenen** und **erstarrten Eisenvitriol**.

Vitrioltorf ist Torf genannt worden, welcher durch zersetzte Eisenkiese zur Bildung von Vitriol Veranlassung giebt.

Vitrit, syn. **Vitrinopal**.

Vitrum Antimonii, Spiessglanzglas, geschmolzenes Antimonoxyd mit wenig Schwefelantimon (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 72).

Vivianit, Eisenblau, Blaueisenspath, Blaueisenerz, Blaueisenerde, Glaukosiderit, Mullicit, dichromatisches Euklashaloid, siderischer Diatomphyllit, prismatischer Eisenglimmer, Eisenphyllit, Eisengyps, Eisenblauspath, phosphorsaures Eisen, natürliches Berlinerblau, *Fer phosphaté, Ocre martiale bleue, Phosphate de fer, Phosphate of Iron*, ursprünglich der Formel $3 FeO . PO_5 + 8 HO$ entsprechend, nachher aber durch den Einfluss der Luft Eisenoxyd und Eisenoxydul in verschiedenen Verhältnissen enthaltend, wie die Analysen Stromeyer's [1]) des krystallinischen aus Cornwall in England, Vogel's [2]) des von Bodenmais in Bayern, Dufrenoy's [3]) des von Isle de France, Rammelsberg's [4]) des von Bodenmais in Bayern und des von Mullica Hills in New Jersey, Klaproth's [5]) des erdigen von Eckartsberg, Laugier's [6]) des von Isle de France, Brandes' [7]) des von Hillentrup im Lippeschen, Berthier's [8]) des von Alleyras, Wiegmann's [9]) des vom Hagenbruche bei Braunschweig, R. Pattison's [10]) des vom Flusse Urenui in Neuseeland, W. Fisher's [11]) des krystallisirten von Delaware unweit Cantwells-Bridge, Struve's [12]) des krystallinischen von Kertsch in der Krimm und eines erdigen von Bargusin am Baikalsee, Kurlbaum's [13]) eines erdigen von Allentown in Monmouth Cty in New Jersey, Segeth's [14]) des von Kertsch, Thomson's und Vanuxem's [15]) des aus New Jersey und Tjuttschew's [16]) des unreinen von Gorki in Russland gezeigt haben. Mit dieser Veränderung der Zusammensetzung hängt die blaue bis grüne Farbe des Vivianits zusammen, indem das ursprüngliche Eisenoxydul-Phosphat

1) Dessen Unters. S. 278. — 2) Gilb. Annal. Bd. LIX, S. 174. — 3) Dessen Traité de min. T. II, p. 535. — 4) Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 410. — 5) Dessen Beiträge Bd. IV, S. 122. — 6) Annal. du mus. T. III, p. 405. — 7) Schweigg. Journ. Bd. XXXI, S. 77. — 8) Annal. des mines T. XII, p. 303. — 9) Kastn. Arch. Bd. XII, [4.] S. 422. — 10) N. Jahrb. f. Min. 1845, S. 691. — 11) Liebig u. Kopp Jahresber. 1849, S. 774. — 12) N. Jahrb. f. Min. 1856, S. 559. — 13) Americ. Journ. of Sc. [2.] T. XXIII, p. 422. — 14) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 256. — 15) Outl. of Min. T. I, p. 452. — 16) Min. Ges. zu Petersb. 1862, S. 72.

farblos oder weiss ist. Der Vivianit krystallisirt klinorhombisch, die Krystalle sind meist klein, einzeln aufgewachsen oder gruppirt und langgestreckt, woran man die Combination der Quer- und Längsflächen mit einem unter 54° 13′ gegen die Querfläche geneigten Hemidoma, oder die gypsähnliche Combination der Längsflächen mit dem Prisma = 111° 12′ und einer Hemipyramide mit dem Endkantenwinkel = 119° 10′ oder andere Combinationen findet; die linearen Krystalle verwachsen häufig zu kugligen oder nierenförmigen Aggregaten mit radial stengliger bis fasriger Bildung, oder er findet sich derb, krystallinisch-blätterig, strahlig bis fasrig, häufig derb und erdig, auch eingesprengt, als Ueberzug, Anflug. Der krystallisirte ist vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen und in dünnen Blättchen biegsam. Der Vivianit ist indigoblau, smalteblau, schwärzlichblau, dunkelolivengrün, hat lichtblauen oder blaulichweissen Strich, ist perlmutterglänzend auf den Spaltungsflächen und den ihnen entsprechenden Längsflächen, auf anderen Krystallflächen glasartig glänzend, durchsichtig bis undurchsichtig, ist milde, hat die Härte = 2,0 und das specif. Gewicht = 2,6 bis 2,7. Im Glaskolben erhitzt, giebt er viel Wasser, bläht sich auf und wird stellenweise grau und roth, in der Platinzange vor dem Löthrohre erhitzt, schmilzt er und färbt die Flamme blaulichgrün; auf Kohle brennt er sich zuerst roth und schmilzt dann zu einer grauen glänzenden magnetischen Kugel. In Salz- und Salpetersäure ist er leicht auflöslich, heisse Kalilauge färbt ihn schwarz und zersetzt ihn theilweise. *K.*

Völknerit, Hydrotalkit, ein Magnesia-Thonerde-Hydrat, nach den Analysen von Hochstetter[1]) des von Snarum in Norwegen, von Rammelsberg[2]) und Hermann[3]) des von der Schischimskaja Gora am Ural, welches neben den angeführten Bestandtheilen Magnesia, Thonerde und Wasser mit etwas Eisenoxyd noch verschieden grosse Mengen von Kohlensäure enthält, woraus geschlossen wurde, dass der Völknerit durch Aufnahme von Kohlensäure Veränderungen erleidet, welche die Aufstellung einer sicheren Formel nicht ermöglichten. Das Mineral krystallisirt hexagonal, bildet tafelartige Krystalle, kommt gewöhnlich derb vor, blättrige, zum Theil krummblättrige oder grobfasrige Aggregate bildend, ist sehr vollkommen basisch spaltbar, unvollkommen prismatisch, ist weiss, perlmutterartig glänzend, in verschiedenen Graden durchscheinend, milde, biegsam, etwas fettig anzufühlen, hat die Härte = 2,0 und das specifische Gewicht = 2,0 bis 2,1. Im Glaskolben erhitzt giebt er viel Wasser; vor dem Löthrohre blättert er sich in der Zange auf, leuchtet stark und schmilzt nicht, mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht, wird er schwach rosenroth. In Säuren ist er mit mehr oder minderem Aufbrausen auflöslich.

Hierher scheint auch das von C. U. Shepard[4]) Houghit genannte und von Johnson[5]) analysirte Mineral zu gehören, welches als Umwandlungsproduct von Spinell bei Oxbow in der Grafschaft St. Lawrence in New-York vorkommt und nierenförmige Concretionen

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 376. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 296. — [3]) Journ. f. prakt. Ch. Bd. XL, S. 12. — [4]) Americ. Journ. of Sc. T. XII, p. 210. — [5]) Ebendas. T. XII, p. 361.

mit traubiger Oberfläche bildet, in deren Mitte bisweilen noch ein Spinellkrystall als Kern sitzt. In seinem Verhalten vor dem Löthrohre, gegen Säuren und nach der Zusammensetzung ist er dem Völknerit beizuzählen, ist weiss, bläulich oder röthlich weiss, perlmutterartig glänzend bis schimmernd, hat die Härte = 2,5 und das specifische Gewicht = 2,02 bis 2,03. *K.*

Vogelbeeren. Die Früchte von *Sorbus aucuparia* (s. Bd. VIII, S. 66.

Vogelbeeröl, syn. **Parasorbinsäure** (s. unter *Sorbus aucuparia*, Bd. VIII, S. 66.)

Vogelbeersäure, syn. **Aepfelsäure** (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 172).

Vogelfedern[1]. Die Federn der Vögel gehören histologisch dem sogenannten Horngewebe an und stimmen nach Schwann in ihrem Baue mit den Haaren überein. Schaft und Nebenschäfte bestehen aus einer faserigen Rinde und zelligen Marksubstanz; letztere ist lufterfüllt. Die Federfahne besteht aus den Strahlen, deren jeder aus einer Reihe von verlängerten Hornzellen gebildet wird, die letzten Zellen eines jeden Strahles laufen in lange Spitzen aus; die untersten am Schaft aufsitzenden Zellen des Strahles sind scheidenartig erweitert. Das chemische Verhalten der Vogelfedern ist das der Horngewebe; erwähnenswerth ist die von Leyer und Köller beobachtete Thatsache, dass mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren erhitzt die Federn sich vollständig auflösen. Mit verdünnter Schwefelsäure längere Zeit gekocht liefern sie Leucin und Tyrosin (Leyer und Köller). Scherer hat die Federn der Elementaranalyse unterworfen, und zwar Spule und Federfahne getrennt. Die Spule gab 50,4 bis 52,4 Proc. Kohlenstoff, 7,1 Proc. Wasserstoff, 17,17 Proc. Stickstoff, und 24,7 Proc. Sauerstoff und Schwefel; die Federfahne 52,4 Proc. Kohlenstoff, 7,2 Proc. Wasserstoff, 17,9 Proc. Stickstoff, und 22,8 Proc. Sauerstoff und Schwefel. Das Pigment der Federn ist nach Bruch innerhalb der Strahlenzellen enthalten, und erscheint unter dem Mikroskop allemal braun oder schwarz; Chlor entfärbt es; weisse Federn enthalten keine Pigmentkörner. Die schillernden Farben so wie alle anderen Färbungen ausser Gelb, Braun und Schwarz sind entoptische Farben, denen das braune Pigment zur Folie dient. Essigsäure vernichtet den Glanz und Schiller der Federn. Bogdanow[2] hat Untersuchungen über mehrere solcher Farbstoffe angestellt (siehe Zoomelanin und Zooxanthin). v. Gorup-Besanez machte zuerst auf den bedeutenden Kieselerdegehalt der Vogelfedern aufmerksam, welcher bald von Henneberg bestätigt wurde. Quantitative Bestimmungen des Kieselerde- und Aschengehalts der Vogelfedern wurden von v. Gorup-Besanez in grösserer Anzahl ausgeführt, wobei auf die Art der Nahrung, das Alter der Thiere und die Art der Federn Rücksicht genommen.

[1] Literatur: Schwann, Mikroskop. Untersuch. S. 194. — Leyer u. Köller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 332. — Scherer, ebendas. Bd. XL, S. 61. — Bruch, über das körnige Pigment, S. 21. — v. Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 46; Bd. LXVI, S. 321. — Henneberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 261.

[2] Compt. rend. T. XLV, p. 688; T. XLVI, p 780.

wurde. Bei von Körnern, Getreide u. dergl. lebenden Vögeln fand Gorup-Besanez im Mittel 4,84 Proc. Asche worin 1,98 Kieselerde; Kieselerdeprocente der Asche 40 Proc. — Bei von Fischen, Fischeiern, Wasserinsecten lebenden Vögeln im Mittel 2,41 Proc. Asche, worin 0,23 Kieselerde; Kieselerdeprocente der Asche 10,5 Proc. — Bei von Säugethieren, Insecten lebenden Vögeln im Mittel 2,16 Proc. Asche, worin 0,64 Kieselerde; Kieselerdeprocente der Asche 27 Proc., bei verschiedenen von Insecten, Beeren lebenden Vögeln im Mittel 2,62 Proc. Asche, darin 0,75 Kieselerde; Kieselerdeprocente der Asche 27 Proc. Am reichsten an Kieselerde erwiesen sich die Federn des Haushahns und der Schleiereule (50 und 46 Aschenprocente). Bei alten Thieren ist der Kieselerdegehalt der Federn bedeutender als bei jungen; auch ist die Art der Federn darauf von Einfluss. Gorup-Besanez hat auch darauf aufmerksam gemacht, dass die Asche von Vogelfedern ein nicht seltenes Ingrediens der Recepte zu Polirpulvern sei. *G.-B.*

Vogelleim. Der gewöhnliche Vogelleim ist eine unreine harzige Substanz, die stark klebend ist und an der Luft nicht austrocknet, daher ihre Eigenschaft Vögel festzuhalten. Der Vogelleim enthält das so genannte Viscin (nach Reinsch Viscautschin) neben anderen Harzen und Pflanzenstoffen. Der Vogelleim wird gewöhnlich aus den Mistelbeeren dargestellt, diese werden im März mit Wasser gekocht bis sie platzen, durch Schlämmen mit kaltem Wasser werden die Hülsen entfernt, wo dann Vogelleim zurückbleibt. Man kann den Vogelleim in ähnlicher Weise aus der Rinde der Mistel und ebenso aus der der Stecheiche (*Ilex aquifolium*) darstellen. Nach Macaire soll die Rinde einige Stunden mit Wasser zu einem Brei gekocht werden, den man dann in zugedeckten Gefässen an einem mässig warmen Ort mehrere Wochen stehen lässt. Wird die Masse dann mit Wasser zu einem Brei gestossen, den man stehen lässt, so erhält man beim Abwaschen den Vogelleim.

Der Vogelleim ist eine dicke grünliche zähe Masse, die in Aether und ätherischen Oelen sich löst und an der Luft in dünnen Lagen langsam austrocknet. Als künstlicher Vogelleim wird wohl stark eingekochtes Leinöl (Buchdruckerfirniss) benutzt. *Fe.*

Vogelnester, essbare, s. unter Salangana-Schwalbe.

Vogesensäure nannte John zuerst die Traubensäure (s. Bd. VIII, S. 980).

Voglit, von Joachimsthal in Böhmen, enthält, nach Lindacker[1]), 37,0 Uranoxydul, 14,09 Kalk, 8,40 Kupferoxyd, 26,41 Kohlensäure, 13,9 Wasser und bildet krystallinisch-schuppige Aggregate als Ueberzüge und Anflüge auf Uranin. Nach W. Haidinger lassen sich rhomboidische Blättchen von 100° und 80° erkennen, die an Gypsformen erinnern. Der Voglit ist smaragdgrün bis lebhaft grasgrün, hat blassgrünen Strich, ist perlmutterartig glänzend, durchscheinend, milde, zerreiblich. Im Kolben erhitzt giebt er Wasser, ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, färbt in der Platinzange die Flamme grün, besonders nach dem Befeuchten mit Salzsäure. Die Boraxperle der

[1]) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanst. Bd. IV, S. 222.

Oxydationsflamme ist heissgrün, nach dem Abkühlen bräunlich und trübe. In verdünnter Salzsäure ist er vollkommen löslich. *K.*

Voigtit enthält, nach E. E. Schmid [1]), 33,83 Kieselsäure, 13,40 Thonerde, 8,42 Eisenoxyd, 23,01 Eisenoxydul, 7,54 Magnesia, 2,04 Kalk, 0,96 Natron, 9,87 Wasser und findet sich in dem Schriftgranit des Ehrenberges bei Ilmenau im Thüringer Wald-Gebirge, den Glimmer des Granits ersetzend. Er bildet sehr weiche, braune, schwach wachsartig glänzende, undurchsichtige Blättchen, giebt im Kolben erhitzt Wasser, schmilzt vor dem Löthrohre leicht zu einem schwarzen Glase, giebt mit Borax und Phosphorsalz auf Eisen reagirende Gläser, wird in Salzsäure bis auf kieseligem Rückstand aufgelöst und befindet sich in einem Zustande der Zersetzung, weshalb zur Analyse eine geringe Probe des frischen Minerals genommen wurde, welches lauchgrün, durchscheinend, perlmutterartig glänzend ist, die Härte = 2,0 und das specif. Gewicht = 2,91 hat. Im Kolben erhitzt blättert es sich bedeutend auf, wird dunkelbraun und metallisch und verliert sein Wasser; im Uebrigen verhält es sich wie das durch Zersetzung angegriffene. *K.*

Volborthit, Vanadinkupfererz, Knauffit, Kalkvolborthit. $(Cu,Ca)O.HO + 3(Cu,Ca)O.VO_3$ nach Credner's [2]) Analysen des von Friedrichsrode am Thüringer Wald, während der von Syssersk und Nischne-Tagilsk in Russland, welcher nach Planer [3]) in der permischen Formation Russlands ziemlich verbreitet vorkommt, nur vanadinsaures Kupferoxyd ohne Kalk zu sein scheint, bisher aber noch nicht analysirt wurde. Da aber beide in ihrem übrigen Verhalten übereinstimmen, auch das specifische Gewicht des russischen = 3,55 von dem des thüringischen = 3,495 nicht so viel verschieden ist, um ihn als kalkfrei zu betrachten, weil dann jedenfalls die Unterschiede des Gewichts grösser wären, so hat man beide für gleich erklärt. Er bildet kleine sechsseitige Tafeln, kuglige, büschelförmige, strahlige, körnig-blättrige oder schuppige Partien, auch erdige Anflüge, ist olivengrün, grasgrün, zeisiggrün bis citronengelb, glas- und perlmutterartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, hat gelben, grünlichgelben bis graulichen Strich, die Härte um 3, das specifische Gewicht = 3,4 bis 3,6. Im Glaskolben erhitzt, giebt er Wasser und wird schwarz, ohne zu verknistern. Vor dem Löthrohre auf Kohle schmilzt er in der Oxydationsflamme leicht zu einer graphitähnlichen Schlacke, welche Kupferkörner einschliesst; mit Soda wird Kupfer reducirt. In Salpetersäure ist er auflöslich, die etwas verdünnte Auflösung giebt nach einiger Zeit einen ziegelrothen Niederschlag von Vanadinsäure; aus der sauren Lösung wird durch Eisen das Kupfer metallisch gefällt, wobei sich die Lösung leicht smalteblau färbt, was auch durch Zusatz von Zucker erfolgt. *K.*

Volcanit, syn. Selenschwefel.

Volgerit nannte J. D. Dana [4]) eine Verbindung von Antimonsäure und Wasser, welche nach G. H. O. Volger [5]) der Formel

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 108. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 546. — [3]) Ermann's Archiv Bd. VIII, S. 135. — [4]) Dessen Syst. of Min. 4. edit. p. 142. — [5]) Dessen Entwickelungsgeschichte der Min. S. 71.

$5HO . SbO_5$ entsprechen soll und durch Umwandlung des Antimonits entsteht. Derselbe ist weiss, während der damit vorkommende Cervantit, antimonsaures Antimonoxyd, gelb ist. *K.*

Volta's Eudiometer, das von Volta angegebene Eudiometer, den Sauerstoff der Luft durch Verpuffen mit Wasserstoff mittelst des elektrischen Funkens zu bestimmen (s. unter Analyse, volumetrische für Gase, 2. Aufl. Bd. I, S. 930).

Volta'sche Kette oder Volta'sche Säule, s. unter Elektricität 2. Aufl., Bd. II, 3, S. 709.

Volta'sche Theorie giebt an, dass ungleichartige Körper bei der Berührung entgegengesetzt elektrische Zustände annehmen (s. unter Elektricität 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 702 u. 748).

Voltagometer nennt Jacobi [1]) einen von ihm angegebenen eigenthümlichen Stromregulator.

Voltait, *Sulfate triple hydraté de fer d'alumine et de potasse*, soll der Formel $3(FeO . SO_3) + 2(Fe_2O_3 . 3SO_3) + 12HO$ nach Abich's [2]) Analyse entsprechen, mit etwas Kali, Natron und Thonerde, während das von Dufrénoy [3]) erhaltene Resultat davon abweicht, weil derselbe die Oxyde des Eisens nicht getrennt angab. Das von der Solfatora von Puzzuolo bei Neapel stammende Mineral bildet kleine tesserale Krystalle, Octaëder mit Hexaëder und Rhombendodekaëder, wie die Alaune, hat unebenen Bruch, ist schwarz, bräunlich- und grünlichschwarz, dunkelgrün, wachsartig glänzend, an den Kanten durchscheinend bis undurchsichtig, hat graulichgrünen Strich, verändert sich rasch an der Luft, wird graulichgrün, roth und matt und zersetzt sich schliesslich ganz. Es ist im Wasser auflöslich und kommt mit Keramohalit vor. Dasselbe wurde auch von F. Ullrich [4]) im alten Manne des Rammelsberges bei Goslar am Harz gefunden und liess Eisen, Mangan, Schwefelsäure und Wasser nachweisen. Abich hat dieses Salz auch auf künstlichem Wege erhalten und es wird nach ihm im Wasser unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt. *K.*

Voltameter nennt man zuweilen das Volta'sche Eudiometer, gewöhnlich Apparate um die durch den galvanischen Strom entwickelten Mengen von Wasserstoff und Sauerstoff zu bestimmen (s. unter Elektricität Bd. II, 3, S. 732.)

Voltzin, Voltzit, Zinkoxysulfuret, entsprechend $= 4ZnS + ZnO$ nach der Analyse Fournet's [5]) des von Rosières unweit Pontgibaud im Departement du Puy de Dôme in Frankreich und nach der Analyse Lindacker's [6]) des von Joachimsthal in Böhmen. Er bildet kleine aufgewachsene Halbkugeln und nierenförmige Ueberzüge mit dünn- und krummschaliger Absonderung, hat muschligen Bruch, ist ziegelroth, gelb, grünlichweiss und braun, hat wachsartigen Glas-

1) Bullet. de l'Acad. St. Petersb. T. VIII, p. 1; Pogg. Annal. Bd. LXXVIII, S. 173. — 2) Berg- u. hüttenmännische Zeitung 1842, Nr. 17. — 3) Annal. des min. [3.] T. IX, p. 165. — 4) N. Jahrb. f. Min. 1853, S. 321 u. 599. — 5) Annal. de chim. et de phys. T. XLI, p. 426; Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 62. — 6) Jahrb. d. k. k. geol. Reichsanstalt Bd. IV, S. 120.

glanz, auf den Absonderungsflächen Perlmutter- bis Demantglanz, ist durchscheinend bis undurchsichtig, hat die Härte = 3,5 bis 4,5 und das specif. Gewicht = 3,5 bis 3,8. Vor dem Löthrohre verhält er sich wie Zinkblende und ist in Salzsäure auflöslich unter Entwickelung von Chlorwasserstoffgas. *K.*

Voltzit, syn. Voltzin.

Volumen,

Cubikinhalt eines Körpers nennt man die Grösse des Raumes, welchen dieser Körper einnimmt. Statt des lateinischen Wortes *Volumen* gebraucht man jetzt sehr häufig die abgekürzte Bezeichnung Volum.

Das Volumen eines regelmässig geformten Körpers kann man durch Abmessung der diese Form bestimmenden Linien, Winkel und die darauf basirte geometrische Berechnung bestimmen. Auf physikalischem Wege geschieht die Volumsbestimmung häufig dadurch, dass man die Masse des Körpers durch Abwägen bestimmt $= m$. Kennt man dann das specifische Gewicht dieses Körpers $= s$ und ist Δ die Dichte des Wassers d. h. die in der Einheit des Volums enthaltene Masse Wasser, so ist das Volum des Körpers $V = \frac{m}{s\Delta}$.

Giebt man die Masse in Grammen an, so ist für Cubikcentimeter $\Delta = 1$ und also $V = \frac{m}{s}$ Cubikcentimeter.

Das Volum des Körpers ist hierbei für die Temperatur bestimmt, welche er im Wasser hat, die der Temperatur des Wassers gleich sein muss, um eine bestimmte zu sein.

Für genaue Volumsbestimmungen auf diesem Wege ist Folgendes zu bemerken. Bei der Regulirung des französischen Maasssystems wurde bestimmt, dass 1 Gramm die Masse von 1 Cubikcentimeter Wasser von der grössten Dichte sein sollte. Jetzt aber wird 1 Gramm als der 1000ste Theil des Kilogramms definirt, welches in den Archiven zu Paris aufbewahrt wird. Ob dieses Gramm auch bei den jetzigen weiter vorgeschrittenen Messverfahren und Messhülfsmitteln sich noch genau als die Masse eines Cubikcentimeters Wasser von der grössten Dichte herausstellen wird, ist sehr zu bezweifeln, und es wäre wohl am Platze, dass dort wo die Mittel hierzu vorhanden diese Untersuchung wiederholt würde.

Die Volume von Gefässen bestimmt man gewöhnlich dadurch, dass man diese mit Wasser oder Quecksilber aus einer Messröhre oder anderen Gefässen füllt, deren Inhalt bereits bekannt ist (s. darüber d. Art. 2. Aufl. Bd. I, Analyse, volumetrische von S. 898 an).

Bei hölzernen Gefässen gebraucht man hierzu häufig auch kleinkörnige glatte Samen, z. B. Hirse, welche man aus einem Trichter von immer derselben Höhe in das ruhig stehende zu messende Gefäss einlaufen lässt, in welchem der Samen dann eben gestrichen wird, wie dies z. B. bei dem Aichen der Messgefässe für Getreide geschieht. Durch Erschütterungen setzt sich aber der so eingelaufene Samen näher zusammen.

Die genaueren Volumsbestimmungen bei Gefässen geschehen dadurch, dass man das Gewicht von Wasser oder Quecksilber bestimmt, welches das Gefäss füllt. Bei wissenschaftlichen Untersuchungen darauf

zu achten, dass aus dem Wasser oder Quecksilber alle Luft ausgetrieben wird, was durch Auskochen geschieht, und dass die Flüssigkeit in dem Gefässe eine genau bestimmte Temperatur hat. Eine der am sorgfältigsten ausgeführten Volumsmessungen dieser Art ist wohl die, welche Regnault bei der Bestimmung der Dichte der Luft ausgeführt hat. Der leere Ballon, dessen Volum bestimmt werden sollte, wiegt $m =$ 1258,55 Grm. bei 4,2° C. und 757,89 Barometerstand diesen auf 0° reducirt. In den Ballon wurde eine kleine Quantität Wasser gebracht und erhitzt, während man mit einer Luftpumpe den Ballon auspumpte. In einem zweiten Gefässe liess man destillirtes Wasser kochen, um es von Luft zu befreien. Auf den Ballon brachte man mit Hülfe eines Kautschukrohrs eine heberförmige Glasröhre, deren einer Schenkel bis nahe auf den Boden des Gefässes mit dem kochenden Wasser reichte. Nach Oeffnung des Hahns an dem Ballon trat das kochende Wasser langsam in diesen, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen. Nachdem der Ballon ganz voll war, wurde das gekrümmte Rohr weggenommen, und dafür eines mit einer Kugel aufgesetzt, welche man mit kochendem Wasser gefüllt erhielt, um bei der Abkühlung des Wassers im Ballon diesen voll zu erhalten. Nachdem der Ballon die Temperatur der Umgebung angenommen hatte, wurde er in ein Gefäss mit Eis gebracht, und bei dem ersten der drei angestellten Versuche 13 Stunden lang darin gelassen, wodurch man sicher war, ihn bei 0° voll Wasser von 0° zu haben. Er wog nun $m_1 = 11126{,}05$ Grm. bei 6° C. und 761,77 Barometerstand. Bei dieser Beobachtung betrug die Feuchtigkeit 0,7, was einer Spannung des Wasserdampfes von $4{,}90^{mm}$ entspricht. Die Dichte der Luft war daher dieselbe wie bei $756{,}87 + {}^5/_8 \,.\, 4{,}90 = 759{,}93^{mm}$ trockener Luft.

Ist G die Masse des Glases und der Fassung, $\varDelta$ die mittlere Dichte des Ballons, und λ die Dichte der Luft, so ist die Masse der verdrängten Luft $\frac{G}{\varDelta}\lambda$ für den Ballon und ebenso $\frac{m}{\delta}\lambda$ für die gebrauchten Gewichtstücken, wo δ deren Dichte ist. Man hat daher für das Gleichgewicht an der Wage wegen des Auftriebs der Luft

$G\left(1 - \frac{\lambda}{\varDelta}\right) = m\left(1 - \frac{\lambda}{\delta}\right)$, und ebenso für die zweite Wägung:

$$G\left(1 - \frac{\lambda_1}{\varDelta}\right) + V_0\, d_0 - V_0\,(1 + c\,\theta_1)\,\lambda_1 = m_1\left(1 - \frac{\lambda_1}{\delta}\right)$$

wo V_0 das Volum des Ballons bei 0°; d_0 die Dichte des Wassers bei 0° ist, c der räumliche Ausdehnungscoëfficient des Glases, λ_1 die Dichte der Luft bei der zweiten Wägung. Vernachlässigt man die sehr kleine Differenz von λ und λ_1 in den ersten Gliedern, so erhält man durch Subtraction dieser beiden Gleichungen:

$$V_0\,(d_0 - (1 + c\theta_1)\,\lambda_1) = m'_1 - m',$$

wo unter m'_1 und m' die wegen des Auftriebs der Luft corrigirten Gewichte, die rechten Seiten der obigen Gleichungen sind. Diese sind mit $\delta = 8{,}3$ gleich 1258,36 und 11124,35, womit $m'_1 - m' =$ 9865,99 wird. Nimmt man nach Kopp $d_0 = 0{,}9998769$ und $c =$ 0,000025; $\lambda_1 = 0{,}0012655$, so wird das Volum des Ballons bei 0°

$$V_0 = \frac{9865{,}99}{0{,}9986112} = 9879{,}712 \text{ Cubikcentimeter.}$$

Regnault berechnet, weniger genau 9881,060 Cubikcentimeter [1]).

Sehr häufig muss man das Volum eines an eine Glasröhre angeblasenen Gefässes und die Volume der Röhre innerhalb der auf derselben angebrachten Eintheilung kennen lernen. Das Verfahren hierzu besteht darin, dass man das Gefäss und die Röhre zuerst wägt, darauf beides mit Quecksilber füllt, dieses in der Röhre auskocht, und nun den Apparat wieder wägt, nachdem man das Quecksilber auf eine constante Temperatur gebracht hat; dabei notirt man sich, bis zu welchem Theilstriche das Quecksilber bei dieser Temperatur Gefäss und Röhre erfüllt. Durch Einführen eines Eisendrahtes kann man selbst aus ziemlich engen Röhren diese bis zu einem bestimmten Theilstriche entleeren. Nachdem dies geschehen, wird das Gewicht des Apparates wieder bestimmt. Die Verhältnisse der Gewichte des Quecksilbers sind die Verhältnisse der Volume, welche das Quecksilber bei jeder Wägung einnahm, wenn die Temperatur immer dieselbe war.

Mit Hülfe des specifischen Gewichtes des Quecksilbers lassen sich auch die Volume selbst berechnen.

Hat die Röhre überall gleich grosse Querschnitte, was man durch Calibriren derselben untersucht, so genügen zwei solche Messungen, um das Volum jedes Scalentheils und das Volum des Gefässes bis zu einem bestimmten Theilstriche kennen zu lernen. Bei etwas weiteren Röhren wird man aber selten den Querschnitt überall gleich gross finden, wogegen man leichter solche Röhren findet, bei welchen der Querschnitt auf eine längere Strecke gleichförmig zu- oder abnimmt. Wie man bei diesen verfahren kann zeigt folgende Messung, welche Kopp ausführte [2]). Er brachte zuerst in die Röhre einen etwa 30^{mm} langen Quecksilberfaden, und stellte dessen eines Ende der Reihe nach sehr nahe auf 10, 50, 90, 130^{mm} u. s. f. von dem einen Ende der Röhre, maas die Längen des Fadens und bestimmte die ersten und die zweiten Differenzen dieser Längen. Er verwarf die Röhren, bei welchen sich sprungweise Aenderungen in den Längen zeigten, oder solche, bei welchen die zweiten Differenzen der gemessenen Längen noch nicht übereinstimmten. Auf eine Röhre, für welche die zweiten Differenzen constant waren, wurde nun eine willkürliche, aber genaue Längeneintheilung gebracht, und dann der Anfang und das Ende des Quecksilbersfadens bei den verschiedenen Ständen desselben genau notirt. Diese sind in folgender Tafel in der ersten Spalte enthalten.

Stand des Fadens	Mittlerer Stand n	Fadenlänge l	
		gemessen	berechnet
0,2 bis 33,0	16,60	32,8	32,74
27,1 „ 60,0	43,55	32,9	32,86
50,4 „ 83,3	66,85	32,9	32,98
69,8 „ 102,9	86,35	33,1	33,10
91,0 „ 124,2	107,60	33,2	33,26
115,0 „ 148,5	131,75	33,5	33,45
148,0 „ 181,8	164,90	33,8	33,74
179,6 „ 213,7	196,65	34,1	34,07
208,9 „ 253,3	231,10	34,4	34,48

[1]) Mém. de l'acad. de France T. XXI, p. 151.
[2]) Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 10.

Aus diesen sind die Mitten n des Fadens und die Länge des Fadens l berechnet. Weil die zweiten Differenzen der gleichweit vorgeschobenen Fadenlängen eine Reihe der zweiten Ordnung nahezu bilden, konnte Kopp auch die Querschnitte, welche diesen Längen umgekehrt proportional sind, als eine Reihe zweiter Ordnung betrachten. Er setzt diese gleich $q\,(1 + an + bn^2) = \frac{100}{l}$, bildet die 9 Gleichungen, welche die obigen Beobachtungen geben, addirt die drei ersten, drei mittleren und drei letzten, und erhält so drei Bedingungsgleichungen, aus welchen er $a = -0{,}000096778$ und $b = -0{,}00000055685$, endlich $q = 3{,}058903$ findet. Mit diesen Werthen sind dann die Werthe von l berechnet, welche in der vierten Spalte der obigen Tafel enthalten sind, und welche durch ihre nahe Uebereinstimmung mit den gemessenen Längen die Zulässigkeit der gebrauchten Formel für diese Röhre zeigen. Setzt man den Querschnitt der Röhre an der Stelle $n = 0$ gleich 1, so wird $q = 1$, und das Volumen der Röhre vom Theilstrich 0 bis zu n findet sich durch Integration der obigen Reihe, nachdem diese mit dn multiplicirt ist, wenn diese Integration von 0 bis n ausgedehnt ist. Man erhält:

$$V_n' = n - 0{,}000048389\, n^2 - 0{,}00000018562\, n^3.$$

Dabei ist als Einheit das Volum angenommen, das den Querschnitt bei 0° und die Länge zwischen zwei Theilstrichen hat. Zur Controle wurde der Stand eines längeren Fadens an verschiedenen Stellen der Röhre beobachtet, und die Beobachtungen nach vorstehender Formel reducirt. Der Faden stand zwischen 0,3 und 85,0; 85,1 und 171,2; 164,9 und 253,0. Daraus erhält man die berechneten Volume bis zu den obigen Theilstrichen 0,30 und 84,53; 84,63 und 168,85; 162,75 und 246,90 und also die Volume des Quecksilberfadens 84,23; 84,22; 84,16 welche, wie man sieht, so weit die Beobachtungen gehen gleich gross sind, und also die Brauchbarkeit der aufgestellten Formel bestätigen. Nach dem an die Röhre eine Kugel angeblasen war, und diese durch vielfaches Erhitzen und langsames Abkühlen gegen plötzliche Aenderungen gesichert war, wurde das Instrument gewogen, mit Quecksilber ausgekocht und gefüllt, worauf nach und nach Quecksilber herausgebracht und jedesmal der Stand des Quecksilbers abgelesen und das Gewicht bestimmt wurde, wobei für die Ablesung das Instrument in ein grosses Gefäss mit Wasser getaucht war, dessen Temperatur bei den Versuchen sich nicht um 0,1° änderte. Die Wägungen wurden auf den leeren Raum reducirt. So sind die Zahlen in der ersten und der dritten Spalte der folgenden Tafel erhalten:

Das Instrument mit Quecks. gefüllt bis		Gewicht des Quecks.	
abgelesen	V_n	beobachtet	berechnet.
245,5	238,84	17,6976	17,6973
242,9	237,38	17,6886	17,6885
241,4	235,97	17,6838	17,6834
137,1	135,71	17,3230	17,3232
134,8	133,47	17,3144	17,3152
27,1	27,06	16,9633	16,9327
19,8	19,78	16,9067	16,9068
18,3	18,28	16,9017	16,9014

Die zweite Spalte enthält die nach obiger Formel berechneten Volume der Röhre. Ist dann V_0 das Volum des Gefässes bis zu dem Nullpunkte der Scale und m die Masse des Quecksilbers, welche die Volumeinheit, die hier gebraucht ist, erfüllt, so ist $(V_0 + V_n)\, m = M$, wo M das Gewicht des das Instrument bis zum Theilstriche n füllenden Quecksilbers ist. Setzt man der bequemeren Rechnung wegen $\frac{1}{m} = a$, so wird die Gleichung $V_0 + V_n = Ma$. Aus der Summe der drei ersten Gleichungen, und ebenso der Summe der drei letzten erhält man $V_0 = 4686{,}57$ und $a = 278{,}366$ oder $m = 0{,}0035924$ Gramm. Mit diesen Werthen sind die Zahlen der letzten Spalte berechnet.

Der Werth von m könnte auch noch dazu gebraucht werden, V_0 in Cubikcentimetern anzugeben, wenn dies einen Werth hätte. *Hz.*

Volumen, specifisches, syn. **Atomvolumen** (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 526).

Volumen-Aräometer s. unter **Aräometer** 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 173.

Volumeter von Gay-Lussac, ein Aräometer das verdrängte Volum der Flüssigkeit und so das specifische Gewicht angebend (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 176).

Volumenometer, Volumenmesser, ein Instrument, das Volumen fester Körper und danach ihr specifisches Gewicht zu bestimmen (s. Gewicht, specifisches Bd. III, S. 474, Fig. 69).

Volumtheorie s. unter **Atomtheorie** 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 520 und Atomvolum ebend. S. 529.

Volzin und **Volzit** s. **Voltzin** und **Voltzit**.

Voraulit, syn. **Lazulith.**

Vorbrennen s. **Verglühen.**

Vorhauserit. $MgO \, . \, 2 HO + MgO \, . \, SiO_3$ nach J. Oellacher's [1]) Analyse, welche 41,21 Kieselsäure, 39,24 Magnesia, 1,72 Eisenoxydul, 0,30 Manganoxyd, 0,96 phosphorsauren Kalk und Chlorcalcium, 16,16 Wasser gab. Das am Monzoniberg im Fleimserthale in Tyrol vorkommende Mineral ist amorph, findet sich derb und eingesprengt, an der Berührungsfläche des Syenit mit dem Kalke und enthält Grossularkrystalle eingeschlossen oder bildet ein Gemenge mit Grossular und blauweissem Kalk, ist auch zum Theil in den Grossularkrystallen eingewachsen. Er hat muschligen bis unebenen Bruch, ist dunkelbraun bis bräunlich oder grünlichschwarz, glänzend bis wenig glänzend, wachsartig zum Theil in Glasglanz geneigt, durchscheinend bis an den Kanten, hat hell bräunlichgelben bis rostbraunen Strich, ist spröde und ziemlich leicht zersprengbar, hat die Härte = 3,5 und das specif. Gewicht = 2,45. Im Glaskolben erhitzt giebt er viel Wasser ohne zu decrepitiren, wird heller, den Glanz behaltend, des-

[1]) Kenngott's Uebers. 1856 bis 1857, S. 71.

gleichen beim Glühen in der Platinzange, wird durchscheinend, graulich und mürbe, schmilzt aber nicht. Mit Borax giebt er ein klares durchsichtiges Glas, welches heiss schwache Eisenfärbung zeigt, kalt farblos wird, desgleichen mit Phosphorsalz, ein Kieselskelett ausscheidend. Kleine Stückchen werden von Salzsäure nicht zersetzt, nur die Farbe wird ausgezogen, das feine Pulver aber wird nach längerer Zeit durch concentrirte Salzsäure vollständig aufgelöst, Kieselgallerte abscheidend, desgleichen durch concentrirte Schwefelsäure. *K.*

Vorlagen nennt man die Gefässe, welche bei Destillationen zum Auffangen des Destillats bestimmt sind. Die Vorlage wird zum Theil unmittelbar an die Retorte angefügt und dient dann zugleich als Kühlapparat; hier benutzt man dann meist Kolben mit runden Böden, die als Vorlagen bezeichnet sind, tubulirt oder untubulirt (s. Destillation S. 401 Fig. 14 und S. 402 Fig. 15). Werden die Dämpfe aus dem Destillirgefäss durch einen Kühlapparat geleitet, so dient die Vorlage die aus dem Kühlrohre verdichtet abfliessende Flüssigkeit aufzufangen; hier kann dann jedes passende Gefäss von Glas, Metall oder Holz als Vorlage oder Recipient dienen. Bei der Destillation von ätherischen Oelen, die leichter als Wasser sind, werden sogenannte Florentiner Vorlagen oder Florentiner Flaschen (s. Bd. III, S. 159) zum Aufsammeln des Destillats benutzt.

Vorstoss, Allonge, nennt man birnenförmige oder einfach konische Glasröhren, welche zwischen Retorte und Vorlage oder zwischen Retorte und Kühlapparat in der Art angebracht sind, dass der Retortenhals im weitern Ende des Vorstosses steckt, während das dünnere Ende des Vorstosses in die Vorlage oder die Kühlröhre passt (s. unter Destillation 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 402 Fig. 15). Der Vorstoss soll entweder die Retorte verlängern, z. B. wenn deren Hals zu kurz ist, um das Abkühlen zu befördern, oder man wendet ihn an, wenn der Retortenhals zu weit ist, so dass er nicht in die Vorlage oder das Kühlrohr hineingeht. Besonders bei fractionirten Destillationen dürfen die Wände des Vorstosses nicht so stark ausgebaucht sein, dass hier Flüssigkeit stehen bleibt. *Fe.*

Vorwärmer nennt man besonders solche Apparate, die dazu dienen, mittelst abgehender Wärme Flüssigkeiten ehe sie in den Heizapparat kommen schon bis zu einem gewissen Grad zu erhitzen, um so z. B. bei Destillationen bei Dampfkesseln u. s. w. immer schon erhitzte Flüssigkeiten einfliessen lassen zu können, so dass dann die Operationen regelmässiger fortgehen können. Die Einrichtungen für solche Vorwärmer lassen sich natürlich sehr verschieden treffen (s. Spiritusfabrikation Bd. VIII, S. 142 Fig. 13 u. S. 144 Fig. 14). *Fe.*

Vosgit nannte A. Delessse[1]) den Feldspath, welcher in dem Porphyr von Ternuay in den Vogesen und der Umgegend vorkommt und rechnete auch[2]) den Feldspath des Kugeldiorit von Korsika dazu. C. Rammelsberg[3]) dagegen hält den Vosgit für Labradorit, welcher durch Einwirkung des Wassers etwas verändert ist, weshalb auch die Zusammensetzung nicht übereinstimmend gefunden wurde. *K.*

[1]) Annal. des min. T. XII, p. 287. — [2]) Annal. de chim. et de phys. T. XXIV, p. 435. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 229.

Vulcane heissen zunächst diejenigen Berge, welche von ihrer Spitze aus durch einen Canal mit dem flüssigen Erdinnern eine derartige Verbindung zeigen, dass durch diesen Canal feurig-flüssige Massen des Erdinneren zeitweise emporgedrängt werden und als Lava ausfliessen. Der Canal endet an dem Gipfel des Berges in einer trichterförmigen Oeffnung Krater genannt, und der Krater wird meist von einem Kegel gebildet, welcher grösstentheils aus losen vulcanischen Gesteinsstücken aufgeschüttet ist und deshalb Schlackenkegel heisst. Da jedoch zur Beförderung der Lava zunächst nur der Canal die nothwendige Verbindung bildet, so ist es nicht immer nothwendig, dass die Vulcane Berge bilden, ja es können solche Canäle auch unter der Oberfläche des Wassers ausmünden. Die Eruptionen der Vulcane, der mit der Erdoberfläche communicirenden Canäle finden mit sehr ungleichen Unterbrechungen statt, sowohl in Bezug auf denselben Vulcan als auch wenn man die Vulcane unter einander vergleicht. Ausser der Lava, welche nicht immer zum wirklichen Ausfliessen gelangt, werden auch zu Gesteinstrümmern und zu Staub zerriebene Gesteinstheile emporgetrieben, welche als vulcanische Asche, vulcanischer Sand, Rapilli und Bomben ausgeschleudert werden, auch entströmen bei den Eruptionen oder zu Zeiten der Ruhe den Vulcanen verschiedenartige Gase, die an den Kraterwänden zur Bildung von Mineralien Veranlassung geben. Bei manchen, namentlich hohen Vulcanen entstehen zur Zeit der Thätigkeit auch Seitenspalten, aus welchen Lava ausfliesst und wo Aschen- oder Schlackenkegel aufgeschüttet werden. Ausser den Vulcanen, welche Laven als feurigflüssige Massen ausströmen lassen, giebt es auch solche, aus denen sogenannte Schlammmassen ausfliessen, fein zerriebene Gesteinstrümmer, welche mit heissem Wasser breiartige Massen bilden. Solche Vulcane heissen dann Schlammvulcane. Aus manchen entströmen auch nur Gasarten und diese werden Luftvulcane genannt. Nach der Gruppirnng der Vulcane auf der Erdoberfläche unterscheidet man schliesslich die Central- und Reihen-Vulcane. Jene liegen in mehr oder minder kreisförmigen Gruppen um einen Centralvulcan, der den Mittelpunkt der vulcanischen Thätigkeit für einen grösseren District bildet, diese stellen langgestreckte Reihen von Vulcanen dar.

Vulcane, welche in historischer Zeit keine Eruptionen erzeugt haben, nennt man erloschene, gegenüber den noch thätigen Vulcanen, hierbei können jedoch die Zeiten der Ruhe so lange sein, dass man sich irren kann, wie dies der Vesuv im Jahre 79 nach Chr. zeigte, von dem kein früherer Ausbruch bekannt war, der jedoch seitdem eine um so grössere Thätigkeit entwickelt hat. *K.*

Vulcane, künstliche, von Lemery. Eisenfeile verbindet sich mit Schwefel bei Gegenwart von Wasser unter starker Erhitzung (s. Eisensulfuret 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 641). Bedeckt man ein feuchtes Gemenge von einigen Pfunden Eisenfeile und Schwefel mit feuchter Erde, so dampft der Haufen und zerplatzt bald; das nannte man früher wohl einen künstlichen Vulcan.

Vulcanisiren, hat man das Verfahren genannt Cautschuk durch Einwirkung von Schwefel bei höherer Temperatur eine grössere Elasticität besonders für niedrige Temperatur zu geben (s. Cautschuk,

vulcanisirter 3. Aufl. Bd. II, 2, S. 847). Auch die Oele geben beim Erhitzen mit Schwefel mehr oder weniger zähe oder elastische Massen (s. unter Fette Bd. III, S. 94 u. d. Art. *Balsamum sulphuris simplex* 2. Aufl., Bd. II, 1, S. 640). Perra [1]) hat nun gezeigt, dass sich auch beim Erhitzen von Leinöl mit Chlorschwefel solche elastische Producte bilden, die er als vulcanisirtes Oel bezeichnet. 100 Thl. Leinöl mit 25 Thln. Chlorschwefel (mit Schwefel gesättigter Chlorschwefel ist am tauglichsten) gemischt und erhitzt geben ein möglichst hartes Product, das aber nicht so hart ist wie gehärteter Kautschuk. Die Masse ist undurchsichtig, verändert sich nicht an der Luft, ist in der Kälte hart und zerbrechlich, widersteht der Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren und Alkalien; bei 120°C. bräunt sie sich und schmilzt bei etwas höherer Temperatur; sie wird beim Reiben stark elektrisch. Durch Einwirkung von starken Alkalien und Säuren wird die Masse zersetzt. *Fe.*

Vulcanit ist der gemeine und muschlige Augit wegen seines Vorkommens in vulcanischen Gesteinen genannt worden. *K.*

Vulkanit oder Ebonit (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 537) hat man auch den sogenannten gehärteten Cautschuck genannt (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 847).

Vulpinit, syn. Anhydrit.

Vulpinsäure, Vulpulinsäure. Eine Flechtensäure. Formel: $C_{38}H_{14}O_{10}$ oder $HO.C_{38}H_{13}O_9$. Diese Säure findet sich in der *Cetraria vulpina* (*Lichen vulpinus* L.) einer Flechte, welche in Norwegen vorkommt und dort gesammelt wird, um mit Krähenaugen vermischt als Wolfsgift verwendet zu werden. Die Flechtensäure ward von Bebert [2]) zuerst abgeschieden und Vulpulin genannt, aber unvollständig untersucht, so dass Berzelius sie für identisch mit dem Farbstoff von *Parmelia parietina* hielt, und dass sie deshalb für Chrysophansäure gehalten ward, bis Strecker und Möller [3]) zuerst genauer Zusammensetzung und Eigenschaften derselben feststellten, sie danach als eigenthümlich erkannten und dann Vulpinsäure nannten. Sie ist der Usninsäure $C_{38}H_{18}O_{14}$ sehr ähnlich und hat auch Aehnlichkeit in der Zusammensetzung.

Zur Darstellung der Säure wird die Flechte mit 20 Thln. lauwarmem Wasser (sehr heisses Wasser ist durchaus unzweckmässig) und etwas Kalkmilch übergossen und nach 6 Stunden colirt; der Rückstand wird nochmals mit 10 Thln. warmem Wasser ausgezogen. Die vereinigten Auszüge werden mit Salzsäure schwach übersättigt; der gelbe flockige Niederschlag wird gesammelt und mit kaltem Wasser abgewaschen; er besteht aus Vulpinsäure, die durch Chlorophyll und Harz verunreinigt ist. Durch Umkrystallisiren aus kochendem starken Spiritus oder aus Aether wird die Vulpinsäure rein erhalten.

100 Thle. Flechten enthalten etwa 12 Thle. Vulpinsäure.

Die Säure scheidet sich beim Erkalten der ätherischen Lösung in durchsichtigen gelben Nadeln ab; durch langsames Verdampfen der

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 878; Journ. f. prakt Chem. Bd. LXXVI, S. 477.
[2]) Annal. d. Pharm. Bd. II, S. 342; Berzelius' Jahresber. Bd. XII, S. 256.
[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 56; Chem. Centralbl. 1860, S. 225; Jahresber. v. Kopp 1859, S. 297.

Lösung wird die Säure in gut ausgebildeten voluminösen durchsichtigen monoklinometrischen Krystallen erhalten, die nahezu die Farbe des rhombischen Schwefels haben.

Die Vulpinsäure ist selbst in kochendem Wasser so gut wie unlöslich; sie löst sich auch schwer in kochendem selbst absolutem Alkohol, beim Erkalten scheidet sie sich grösstentheils ab; leichter löst sie sich in Aether, am reichlichsten aber in Chloroform, was deshalb zur raschen Extraction der Flechte zweckmässig angewendet werden kann. Die Vulpinsäure schmilzt über 100° C., beim Erkalten erstarrt sie wieder krystallinisch; stärker erhitzt zersetzt sie sich unter Zurücklassung von wenig Kohle und Entwickelung eines gelben Rauchs, der sich theils in braunen Tropfen theils als gelbes Pulver absetzt.

Die Vulpinsäure zerfällt beim Kochen mit überschüssiger Kalilauge von 1,05 bis 1,15 specif. Gewicht; wird das Kochen in einer Retorte vorgenommen, so wird durch Condensation der Dämpfe nebst wenigen Oeltropfen Methylalkohol erhalten; die kochende alkalische Flüssigkeit verliert allmälig ihre Farbe, ohne jedoch ganz farblos zu werden; sie enthält dann hauptsächlich Kohlensäure und eine neue Säure die Oxatolylsäure, neben geringen Mengen Oxalsäure und Alphatoluylsäure. Durch Zusatz von Salzsäure wird die Oxatolylsäure (s. S. 306) abgeschieden. Diese letztere Säure neben Kohlensäure und Methylalkohol sind hier durch Spaltung der Vulpinsäure zunächst entstanden:

$$\underbrace{C_{38}H_{14}O_{10}}_{\text{Vulpinsäure}} + 6\,HO = \underbrace{C_{32}H_{16}O_6}_{\text{Oxatolylsäure}} + 2\,C_2O_4 + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Methylalkohol}}.$$

Beim Kochen von Vulpinsäure mit warm gesättigtem Barytwasser in einer mit Steigröhre versehenen Retorte löst die Säure sich rasch auf; aus der klaren gelben Lösung scheidet sich bald oxalsaurer und wenig kohlensaurer Baryt ab, während mit Wasserdämpfen Methylalkohol abdestillirt, bei dessen Condensation auch einige Oeltropfen von Toluol (als secundäres Zersetzungsproduct) erhalten werden; nach mehrstündigem Kochen ist die Vulpinsäure ganz zersetzt und die Lösung enthält dann neben überschüssigem Baryt das Salz einer neuen Säure der Alphatoluylsäure (s. unter Toluylsäure Bd. VIII, S. 917), welche sich durch Uebersättigen mit Salzsäure krystallinisch abscheidet. Die Zersetzung ist hier folgende:

$$\underbrace{C_{38}H_{14}O_{10}}_{\text{Vulpinsäure}} + 8\,HO = \underbrace{2\,(C_{16}H_8O_4)}_{\text{Alphatoluylsäure}} + \underbrace{C_4H_2O_8}_{\text{Oxalsäure}} + \underbrace{C_2H_4O_2}_{\text{Methylalkohol}}$$

Die Zersetzung der Vulpinsäure durch Kali ist also verschieden von der durch Baryt, indem sich bei Anwendung des Kali neben Kohlensäure die sauerstoffärmere Oxatolylsäure, bei Baryt neben Oxalsäure die sauerstoffreichere Alphatoluylsäure bildet; die Verschiedenheit der Spaltung durch eine und die andere Base mag durch die Unlöslichkeit des oxalsauren Baryts bedingt sein.

Die Vulpinsäure bildet mit den Alkalien und Erdalkalien lösliche Salze, die leicht durch Behandeln der Säuren mit Wasser und reinen oder kohlensauren Alkalien erhalten werden. Die Salze mit schweren Metallen sind unlöslich in Wasser, und werden durch doppelte Zersetzung der vulpinsauren Alkalien dargestellt.

Vulpinsaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . C_{38}H_{13}O_9 + 2\,HO$. Das Salz wird durch Auflösen der Säuren in warmem überschüssigen

Ammoniak erhalten; es bildet gelbe Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Beim Erwärmen verlieren sie Ammoniak und Wasser und sind dann nicht mehr vollständig in Wasser löslich.

Vulpinsaurer Baryt: $BaO . C_{38}H_{13}O_9 + 2HO$. Beim Kochen von Vulpinsäure mit kohlensaurem Baryt und Wasser scheidet sich das Salz beim Erkalten des Filtrats in hellgelben nadelförmigen Krystallen ab. Aus Alkohol umkrystallisirt wird ein Salz von anderem Wassergehalt in orangegelben Nadeln erhalten.

Vulpinsaures Kali: $KO . C_{38}H_{13}O_9 + 2HO$. Das Salz bildet sich beim Kochen der Säure mit wässerigem kohlensauren Kali, wie beim Schütteln der in Alkohol gelösten Säure mit trockenem kohlensauren Kali. Das Salz krystallisirt in hellgelben Nadeln und ist in Wasser wie in Alkohol ziemlich schwer löslich.

Vulpinsaures Silberoxyd: $AgO . C_{38}H_{13}O_9$. Das Salz wird am besten durch Fällen des gelösten reinen Kalisalzes mit gelöstem neutralen salpetersauren Silber und Auswaschen des gelben Niederschlags mit Wasser dargestellt. Das Salz ist leicht zersetzbar, es löst sich in Ammoniak, auch in kochendem Wasser, hier jedoch unter theilweiser Zersetzung, wobei ein missfarbiger Rückstand bleibt. Bei 100° C. schwärzt das Salz sich, nimmt dabei aber nur wenig am Gewicht ab.

Bebert hatte vorgeschlagen, die Vulpinsäure zum Gelbfärben von Zeugen zu verwenden. *Fe.*

Anhang.

Oxatolylsäure. Die wie oben (S. 305) angegeben dargestellte Oxatolylsäure, $C_{32}H_{16}O_6$, giebt aus Alkohol umkrystallisirt farblose gradrhombische vierseitige spröde Säulen. Die Säure ist kaum in kaltem und schwierig in kochendem Wasser löslich; sie löst sich reichlich in kaltem, leichter in kochendem Weingeist und auch in Aether. Sie schmilzt bei 154° C., bei höherer Temperatur verflüchtigt sie sich unter Zersetzung wie es scheint. Rauchende Salpetersäure verwandelt die Oxatolylsäure in eine gelbe harzartige in Alkohol lösliche Masse, wahrscheinlich Nitrooxatolylsäure, welche beim Kochen mit Kalilauge Nitrotuluol und Oxalsäure giebt. Beim Kochen mit Kalilauge von 1,3 specif. Gew. zerfällt die Oxatolylsäure in Toluol und Oxalsäure ($C_{32}H_{16}O_6 + 2HO = 2 . C_{14}H_8 + C_4H_2O_8$). Die Oxatolylsäure reagirt stark sauer, sie bildet mit den Alkalien lösliche, mit den Erdalkalien schwerlösliche Salze.

Oxatolylsaures Aethyloxyd: $C_4H_5O . C_{32}H_{15}O_5$, durch Einwirkung von Alkohol auf die alkoholische Lösung der Säure erhalten, sowie durch Einwirkung von Jodäthyl auf das Silbersalz bildet farblose Säulen, die bei 45° C. schmelzen.

Oxatolylsaurer Baryt: $BaO . C_{32}H_{15}O_5 + 4HO$, wird durch Fällen des Ammoniaksalzes mit Chlorbarium als krystallinischer Niederschlag erhalten, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren lässt. Das Salz verliert bei 100° C. sein Krystallwasser.

Oxatolylsaures Bleioxyd: $PbO . C_{32}H_{15}O_5 + 4HO$, wird durch doppelte Zersetzung des Ammoniaksalzes in feinen Krystallnadeln erhalten, die sich kaum in Wasser lösen; das Krystallwasser geht selbst bei 120° C. nicht vollständig fort.

Oxatolylsaures Silberoxyd: $AgO . C_{32}H_{15}O_5$, wird durch Fällen als krystallinischer Niederschlag erhalten. *Fe.*

Vulpulin nannte Bebert die von ihm aus *Cetraria vulpina* dargestellte unreine Vulpinsäure. Da Robiquet und Blondeau[1]) fanden, dass dieser Körper eine Säure ist, ward er Vulpulinsäure oder Vulpinsäure genannt.

Vulpulinsäure s. unter Vulpulin.

W.

Waad, syn. Wad.

Wachholder, *Juniperus*. Von dieser zu den Coniferen gehörenden Familie ist hauptsächlich der gemeine Wachholder *Juniperus communis* L., in Anwendung. Der phönizische Wachholder *J. phoenicea* L. ist in Griechenland, Syrien und anderen Theilen des Orients einheimisch und findet hier wohl Anwendung; dieser Strauch soll nach Landerer das Rhodiserholz *Lignum rhodium* liefern. Der virginische Wachholder, *J. virginiana* L. liefert Cedernöl (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 854). Von dem gemeinen Wachholder sind das Holz *Lignum juniperi* und die Beeren *Baccae juniperi* in Gebrauch. Das Wachholderholz ist officinell und wird namentlich zu Räucherungen gebraucht. Die Wachholderbeeren Kaddigbeeren *Baccae juniperi* sind die fleischig gewordenen weiblichen Zapfenschuppen; sie werden im ersten Jahr grün, im zweiten erst schwarz; sie sind kugelförmig und mit einem saftlosen Mark gefüllt, sie riechen gewürzhaft und schmecken süsslich. Nach Trommsdorff enthalten die Beeren 1 Proc. ätherisches Oel, 4 Wachs, 10 Harz, 33 Zucker mit essigsaurem Kalk, 12 Wasser, ferner Gummi. Nach Aschoff enthalten die unreifen Beeren Stärkmehl, das beim Reifen verschwindet. Am genauesten sind die Wachholderbeeren zuletzt von Steer[2]) untersucht; nach ihm enthalten 100 Wachholderbeeren 0,7 ätherisches Oel, 13,0 Traubenzucker, 0,2 Aepfelsäure, 0,2 grünes Harz, dann etwas Pektin, Wachs (Cerin) und einen nach Steer eigenthümlichen Stoff das Juniperin (s. unten).

Nach Steer erhält man durch Ausziehen von 100 Pfd. zerquetschten Wachholderbeeren in einem passenden Apparat mit wenig Wasser etwa 75 Pfd. einer süssen Flüssigkeit, die in damit gefüllten Fässern unter Abscheidung von Pektin gährt; wird die Flüssigkeit dann sogleich zum Sieden erhitzt, mit Kreide entsäuert und nach dem Entfärben mit Knochenkohle eingedampft, so erhält man 12 Pfd. klaren Traubenzuckersyrup, der nach einigen Monaten krystallinisch erstarrt.

Durch vollständige Vergährung lässt sich aus den Wachholderbeeren leicht Branntwein darstellen; in Ungarn stellt man daraus einen Branntwein Borovicska dar; man wäscht 100 Pfd. zerquetschte Wachholderbeeren mit so viel Wasser aus, dass man etwa 150 bis 160 Pfd. Flüssigkeit bekommt, die leicht gährt und danach destillirt wird, wo 6 bis $6^1/_2$ Liter Branntwein von eigenthümlichen Geruch erhalten werden.

Die Wachholderbeeren enthalten einen harzartigen der Chrysophansäure ähnlichen Körper, dem Steer den Namen Juniperin giebt. Man erhält dieses Juniperin aus dem Sediment, welches sich beim

[1]) Journ. de pharm. T. XVII, p. 696; Annal. der Pharm. Bd. II, S. 342.
[2]) Ber. d. Wien. Akad. Bd. XXI, S. 383; Chem. Centralbl. 1856, S. 949.

Erkalten der Abkochung aus den abgepressten Beeren absetzt. Dieser Absatz enthält hauptsächlich Harz und Wachs neben Gummi, etwas Juniperin und wenig Cerin. Der Bodensatz wird mit Weingeist von 0,840 specif. Gewicht wiederholt ausgezogen; die Lösung wird mit etwas Wasser versetzt abdestillirt, so dass auf 1 Thl. Absatz 2 Thle. Rückstand bleiben; beim Abkühlen scheidet sich nun ein grünes Harz ab, das sich in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen mit schön grüner Farbe löst. Nach Dumenil findet sich das Harz in grosser Menge in den ausgepressten Beeren, und lässt sich durch Ausziehen des Pressrückstandes mit Weingeist leicht darstellen. Die Mutterlauge davon und die Waschwasser vom Harz werden eingedampft; es scheidet sich dann ein gelbes Pulver ab, welches sich bei weiterem Eindampfen in harzartige Tropfen verwandelt. Dieser schwarze harzartige Körper ist das Juniperin, es ist in dünnen Schichten mit gelber Farbe durchscheinend, spröde, giebt zerrieben ein geschmackloses dunkles Pulver, das in Wasser und Aether unlöslich ist, beim längeren Stehen mit Alkohol sich darin mit dunkelrothbrauner Farbe löst.

Das Juniperin giebt mit Wasser zerrieben ein gelbes Pulver (Hydrat?), das sich in 66 Thln. Wasser mit goldgelber Farbe löst; beim Schütteln der wässrigen Lösung mit Aether nimmt dieser das Juniperin auf, das beim Verdunsten des Aethers als lichtgelbe Masse zurückbleibt, die sich in wässerigem Ammoniak mit goldgelber Farbe löst. *Fe.*

Wachholderbeerenmuss, eingedickter Wachholdersaft, *Roob juniperi*, *Succus juniperi inspissatus*. Ein Extract aus den Wachholderbeeren dargestellt. Nach der gewöhnlichen Vorschrift werden reife zerquetschte Wachholderbeeren mit dem vierfachen heissen Wasser übergossen und nach dem Erkalten ausgepresst; die geklärte Flüssigkeit wird dann im Wasserbade bei 60° bis 80° C. eingedampft, unter den Vorsichtsmaassregeln wie sie in dem Art. Extract (s. wässeriges Extract 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 978) angegeben sind. Steer empfiehlt die zerquetschten Wachholderbeeren mit etwas kaltem Wasser zu übergiessen und auszuwaschen, und die klare Lösung einzudampfen; aus 100 Pfd. Beeren erhielt er so 15 Pfd. Roob von schön granatrother ins Braune ziehender Farbe; dieses Muss erstarrte nach langem Stehen zum Theil durch Krystallisation von Traubenzucker.

Das Wachholderbeerenmuss hat einen süsslichen aromatischen Geschmack und den eigenthümlichen Wachholdergeruch; es löst sich im Wasser zu einer trüben Flüssigkeit. *Fe.*

Wachholderbeerharz s. unter Wachholder.

Wachholderbeeröl, ätherisches[1]), Wachholderessenz, *Oleum baccarum juniperi aethereum*, *Essence de genièvre*. Ein zu den Camphenen gehörender Kohlenwasserstoff, isomer mit Terpentinöl. Formel: $C_{20}H_{16}$. Das Oel wird durch Destillation der Wachholderbeeren mit Wasser erhalten; man wendet frische Beeren an, nach Blanchet am besten noch grün, weil sie farbloses und mehr flüchtiges Oel geben; nach Steer zieht man die Beeren erst mit Wasser aus und destillirt den

[1]) Blanchet Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 165. — Soubeiran u. Capitaine, Journ. de pharm. (1840) T. XXVI, p. 78; Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. XXXIV, S. 325. — Zaubser, Buchn. Repert. Bd. XXII, S. 415. — Buchner, Ebend. Bd. XXII, S. 425. — Steer, Ber. d. Wien. Akad. Bd. XXI, S. 383; Chem. Centralbl. 1856, S. 950.

Rückstand mit Wasser. Die unreifen Wachholderbeeren geben ein flüchtigeres farbloses und ein weniger flüchtiges gelbliches Oel; die ganz reifen Beeren sollen nur das letztere Oel geben; beide Oele sind aber gleich zusammengesetzt. Das Wachholderöl ist gelblich zuweilen grünlich- oder bräunlichgelb, es riecht stark eigenthümlich, das flüchtigere Oel zugleich nach Tannennadeln; es schmeckt gewürzhaft brennend. Das Oel polarisirt das Licht, sein Rotationsvermögen ist — 3,52°. Sein specif. Gewicht ist 0,86 bis 0,87 nach van Hees, 0,85 bis 0,88 nach Soubeiran und Capitaine, 0,85 bis 0,87 nach Zeller. Das flüchtigere Oel ist 0,840, das weniger flüchtige 0,878 bei 25° C. (Blanchet); das Brechungsvermögen = 1,474. Das flüchtigere Wacholderbeeröl siedet bei 155° C., das weniger flüchtige bei 205° C. (Blanchet); beim Rectificiren von gewöhnlichem Wachholderöl geht ein Theil bei 155° bis 163° C. über, der Siedpunkt steigt aber dann allmälig zuletzt bis 280° C. Die Dampfdichte des Oels ist 4,8 (die gleiche wie die des Terpentinöls). Das Wachholderöl ist kaum in Wasser löslich, aber theilt ihm seinen eigenthümlichen Geschmack und Geruch mit; es löst sich wenig in Weingeist von 0,85 specif. Gew. (in 10 bis 12 Thln. nach Zeller). Es löst sich in $^1/_2$ Thle. absolutem Alkohol klar, in 1 bis 10 Thln. trübe (Zeller); nach Blanchet löst das flüchtigere Oel unreifer Beeren sich in 1 Thl. absolutem Alkohol klar, bei Zusatz von mehr Alkohol wird die Lösung trübe; das Oel reifer Beeren giebt dagegen erst mit 8 Thln. absolutem Alkohol eine klare Lösung. Das Oel löst sich in allen Verhältnissen in Aether.

Das Wachholderöl setzt nach längerem Stehen in nicht dicht verschlossenen Gefässen festen Wachholderölcamphor ab in farblosen durchsichtigen rhomboidischen Tafeln, die fast geschmacklos und geruchlos sind; dieser Camphor löst sich in 200 Thln. kaltem Wasser unvollständig, beim Erhitzen vollständig; er löst sich leicht in starkem Alkohol und krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung in federartigen Krystallen; er löst sich leicht in Aether, löst sich auch in wässerigem Ammoniak und in Essigsäure. Der Wachholdercamphor schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; stärker erhitzt verflüchtigt er sich unzersetzt.

Das Wachholderöl giebt in Berührung mit Wasser Ameisensäure; auf 40° C. mit Wasser erwärmt, soll sich wasserhaltendes Wachholderöl bilden; es scheidet sich in feinen Krystallnadeln aus, die ganz die Eigenschaften des Terpentinölhydrats haben. Das Wachholderöl verpufft mit Jod; nach Blanchet explodirt das frische Oel unreifer Beeren sehr heftig, das Oel reifer Beeren aber nicht. Brom wird mit Wasser und Wachholderöl in Berührung entfärbt, indem gebromtes Oel sich bildet, auf 100 Thle. Oel werden 220 Thle. nach Williams, nach Knop 250 Thle. Brom aufgenommen (235 Thle. entsprechen 4 Aeq.) Beim Destilliren des Oels mit Wasser und Chlorkalk oder Bromkalk bildet sich Chloroform oder Bromoform unter Entwickelung von viel Kohlensäure.

Concentrirte Salpetersäure verwandelt das Oel in ein gelbes Harz, concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in eine bräunlichrothe zähe Masse. Mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure färbt es sich röthlich gelbbraun, ohne sich beim Erhitzen zu entfärben. Mit wässerigem Kalihydrat in Berührung verwandelt es sich allmälig in Wachholderölhydrat.

Wird Wachholderöl mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, so färbt es sich dunkler ohne selbst bei — 20° C. zu krystallisiren; wird

das Oel mit Kreide und Chlorcalcium behandelt und mit Thierkohle gereinigt, so ist das farblose Oel $C_{30}H_{24} . 2HCl$; sein specif. Gewicht ist 1,029 und sein Rotationsvermögen — 2,86 ° (Soubeiran u. Capitaine).

Die Ausbeute der Wachholderbeeren an Oel wird sehr verschieden angegeben; nach Trennlich erhält man 0,77, nach Martius 0,65 Proc. Oel; nach van Hees aus reifen wie aus unreifen Beeren 0,3 Proc.; nach Blanchet aus einjährigen reifen Beeren 0,4 Proc., aus guten reifen Beeren (beim Destilliren mit Wasser und Kochsalz) 1,56 Proc., nach Steer geben die ganzen Beeren unmittelbar mit Wasser destillirt etwa 0,4 Proc. Oel, zuerst mit Wasser ausgewaschen und dann destillirt geben sie 0,75 Proc.

Eine Auflösung des Wachholderöls in Branntwein ist der Wachholderbranntwein oder Genever der Holländer wie der Engländer.

Das Oel wird als harntreibendes Mittel angewendet; innerlich genommen ertheilt es dem Harn Veilchengeruch. *Fe.*

Wachholdercamphor, Wachholderölcamphor, s. oben S. 309.

Wachholderholzöl, brenzliches Kaddigöl, Kaddeöl, *Oleum juniperi empyreumaticum.* Ein dünnflüssiger Theer, welcher durch trockene Destillation oder Schwelung von harzigem Wachholderholz von verschiedenen Juniperusarten gewonnen wird. Es ist ein dunkelbraunes dickflüssiges Oel von wachholderartigen und zugleich brenzlichem Geruch. Es wird äusserlich zu Einreibungen bei Rheumatismus. Hautkrankheiten u. s. w. besonders in der Thierheilkunde angewendet.

Wachs. Diese ursprünglich dem Bienenwachs allein gehörende Bezeichnung hat man später als Gattungsnamen auf eine grosse Reihe von Körpern ausgedehnt. Man bezeichnet daher jetzt mit dem Namen „Wachs" im weiteren Sinne Verbindungen theils pflanzlichen theils thierischen Ursprungs die den Fetten nahestehen, aber nicht wie diese Glyceride sind (daher gehört das sogenannte japanische Wachs nicht zu den eigentlichen Wachsarten). Von diesen Wachsarten sind wenige hinreichend genau untersucht, um mit Sicherheit über ihre chemische Zusammensetzung entscheiden zu können; sie sind sauerstoffarme Verbindungen und enthalten die höheren Glieder der Fettsäurereihe $C_nH_nO_4$ zum Theil wenigstens frei, zum Theil mit Alkoholradicalen verbunden. Sie sind in der Kälte mehr oder weniger hart, in der Wärme weich, unter 100° C. schmelzbar; nicht in Wasser löslich, schwerlöslich oder unlöslich in Alkohol, löslich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen, in Schwefelkohlenstoff, Chloroform u. s. w. Sie sind nicht ohne Zersetzung flüchtig, an der Luft erhitzt verbrennen sie mit leuchtender Flamme. Durch wässerige Alkalien sind sie nicht leicht verseifbar, leichter beim Schmelzen mit Kalihydrat.

1. Pflanzenwachs.

Wachs findet sich im Pflanzenreich sehr allgemein, es findet sich häufig als Ueberzug auf Pflanzentheilen, so auf den Stengeln, auf Früchten, auf Blättern u. s. w.

Die wichtigeren der bis jetzt wenn auch meistens nur unvollständig untersuchten Pflanzenwachsarten sind etwa folgende:

Apfelbaumwachs, aus der Wurzelrinde des Apfelbaums (s. Bd. VI, S. 161).

Aurikelwachs, der wachsartige Ueberzug auf den Blättern und Blüthen der Aurikeln (s. Bd. VI, S. 161).

Balanophoreenwachs ist mehr ein Harz (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 619).

Benincasawachs (s. Bd. VI, S. 162).

Bicahybawachs (s. Bd. VI, S. 162).

Braunkohlenwachs, s. unter Braunkohle (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 348).

Carnaubawachs (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 807).

Feigenbaumwachs, aus dem Safte verschiedener Ficusarten, nähert sich dem Kautschuk (s. Bd. VI, S. 165).

Fichtenwachs, syn. Ceropinsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 908).

Graswachs (s. Bd. VI, S. 166).

Japanwachs, ist eigentlich kein Wachs, sondern ein Fett (s. Wachs, japanisches, S. 321).

Kohlblätterwachs (s. Bd. VI, S. 166).

Korkwachs, syn. Cerin (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 894).

Kuhbaummilchwachs. Der aus der Milch des Kuhbaums, *Palo de Vacca*, *Brosimum galactodendron*, durch Eindampfen erhaltene Stoff ist nach Boussingault[1]) und Mariana de Rivero ein wachsartiger Körper, der bei 40° C. weich wird, und bei 60° C. geschmolzen ist; er löst sich nicht in kaltem aber vollständig in kochendem Alkohol, und wird durch Alkalien verseift. Berzelius meint, dass dieses Wachs dem Bienenwachs ähnlicher sei als irgend ein anderes Wachs. Wesentlich verschieden hiervon sind die harzartigen Körper und die Kautschuksubstanz, welche Marchand[2]) aus der Milch des Kuhbaums erhielt.

Lerchenschwammwachs (s. Bd. VI, S. 166).

Myricawachs, von *Myrica cerifera* L. (s. d. Art. Bd. V, S. 413). Ein anderes Myricawachs wird aus den Beeren des Wachsstrauchs, *Myrica cordifolia* (*Waxberry* der Engländer) gewonnen. Dieser Strauch wächst wild in der Capcolonie auf sandigen Dünen entlang der Tafelbai; er blüht im November und trägt im März und April kleine dunkle Beeren. Um aus diesen das Wachs zu gewinnen, werden sie mit Wasser ausgekocht, wo das Wachs sich leicht aussondert. Drei Bushel (109 Liter) reifer Samen geben 9 bis 10 Pfund Wachs (Scherzer[3]).

Ocubawachs (s. d. Art. Bd. V, S. 627).

Palmwachs, durch Abschälen der Rinde von *Ceroxylon Andicola* gewonnen (s. Palmenwachs Bd. VI, S. 38 und Ceroxylin 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 913).

Palmwachs wird auch aus anderen Palmarten, so aus den Blättern von *Chamaerops humilis* L.[4]) gewonnen; es enthält einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen Bestandtheil.

Pollenwachs (s. Bd. VI, S. 167).

Rhuswachs. Wachs aus den Beeren von *Rhus succedanea* haben Jackson und Rogers dargestellt.

Das Stopfwachs der Bienen, *Propolis*, ist ein mehr harzartiger Körper (s. Bd. VIII, S. 337).

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXIII, p. 219. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 43. — [3]) Reise der Novara; Buchn. N. Repert. 1860, Bd. IX, S. 310. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 270.

Syringawachs (s. Bd. VI, S. 167 und Bd. VIII, S. 453).

Thujawachs (s. Bd. VI, S. 163 und Thuja Bd. VIII, S. 821.

Vogelbeerwachs (s. Bd VI, S. 167).

Weizenstärkmehlwachs s. unter Cerainsäure 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 885.

Zuckerrohrwachs, syn. Cerosin (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 908).

2. Thierwachs.

Hierher gehört zuerst das Prototyp des Wachses:

Das gewöhnliche Wachs oder Bienenwachs (s. Bd. IX, S. 313).

Andaquieswachs aus Südamerika (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 992).

Chinesisches Wachs, wenn es ein Thierproduct ist (s. S. 312).

Wallrath (s. d. Art.) schliesst sich seinem ganzen Verhalten nach den Wachsarten an, und lässt sich mit Recht hierherzählen.

Wachs, amerikanisches, s. japanisches Wachs.

Wachs, brasilianisches, syn. Carnaubawachs (s. d.)

Wachs, chinesisches[1]), Pela, auch als weisses Insectenwachs, vegetabilisches Spermaceti bezeichnet. Dieses aus China kommende Wachs ward lange als ein Pflanzenwachs angesehen von *Rhus succedanea* stammend; Brodie hält es nach Staunton (*Embassy to China*) für ein Secretionsproduct eines Insects; nach St. Julien ist dieses *Coccus ceriferus*, welches auf *Rhus succedanea*, *Ligustrum lucidum* und *Hibiscus syriacus* lebt. Nach Lockart und Westword soll der Stich einer *Coccus sinensis* durch Verletzung der Rinde (nach Fortune von einer Fraxinusart) das Ausfliessen des wachshaltenden Saftes bewirken; Macgowan giebt an, dass es durch den Stich des Insectes aus *Ligustrum lucidum* fliesse [2]). Das rohe Wachs umgiebt die Zweige mit einer etwa 1 Linie dicken weissen weichen Hülle; es wird durch Kochen mit Wasser geschmolzen und von den Pflanzentheilen getrennt.

Das chinesische Wachs ist zuerst von Lewy genauer dann von Brodie untersucht. Nach Letzterem ist es fast reines cerotinsaures Cerotyloxyd $C_{54}H_{55}O \cdot C_{54}H_{53}O_3 = C_{108}H_{108}O_4$, und enthält nur geringe Spuren fettiger Substanzen. Lewy hatte ihm die Formel $C_{36}H_{36}O_2$ gegeben. Das chinesische Wachs ist eine glänzende weisse krystallinische Masse, dem Wallrath ähnlich, ist aber spröder und hat eine mehr faserige Textur; es schmilzt bei 82° C., nach Duffy schmilzt es bei 81° C. und erstarrt bei 80,5° C. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Zusatz von etwas leichtem Steinkohlentheeröl wird es gereinigt, die krystallinische Masse wird mit Aether abgewaschen, dann mit Wasser ausgekocht und zuletzt aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt.

Das Wachs wird durch trockene Destillation zersetzt, das Destillat enthält Cerotinsäure und Ceroten. Durch Kochen mit Kalilauge wird das chinesische Wachs nur wenig verändert; durch Schmelzen mit Kalihydsat wird es leicht verseift; es bildet sich Cerotin oder Cerylalkohol $C_{54}H_{56}O_2$ neben cerotinsaurem Alkali (Brodie). Beim

[1]) Uneigentlich wird zuweilen auch wohl das chinesische Talg (s. Bd. VIII, S. 312) als chinesisches Wachs bezeichnet. — [2]) S. Hanbury, Pharm. Journ. and Transact. 1853 July, p. 476; Buchn. N. Repert. Bd. III, S. 289; Bd. IX, S. 73.

vorsichtigen Erhitzen mit Kali-Kalk bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoff nur cerotinsaures Salz (Maskelyne[1]).

Nach der früheren Angabe von Lewy[2]) sollte durch Erhitzen von chinesischem Wachs mit Kali-Kalk unter Entwickelung von Wasserstoff eine neue Säure entstehen $C_{72}H_{72}O_6$ (oder $C_{48}H_{48}O_4$), das Atomgewicht dieser Säure, die er Sinesinsäure nannte, ward nicht bestimmt. Es ist unreine Cerotinsäure.

Beim fortgesetzten Kochen von chinesischem Wachs mit 4 bis 5 Vol. Salpetersäure von 1,40 specif. Gewicht destillirt eine Flüssigkeit über, die Buttersäure und Oenanthylsäure gelöst enthält, während Caprylsäure obenauf schwimmt; die in der Retorte befindliche Flüssigkeit enthält aber etwas Korksäure und Pimelinsäure, hauptsächlich eine neue Säure, welche durch Verdünnen der Lauge mit Wasser und Abdampfen krystallisirt erhalten wird; diese Säure die Anchoinsäure (von ἄγχω) $C_{18}H_{16}O_8$ oder $2HO \, . \, C_{18}H_{14}O_6$ ist eine in die Oxalsäurereihe gehörende zweibasische Säure, welche identisch ist mit der Lepargylsäure von Wirz, dem Oxydationsproduct der festen fetten Säuren des Cocostalges. Die Anchoinsäure wird durch Abpressen, Abwaschen mit Aether und Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol rein erhalten.

Die Anchoinsäure bildet schneeweisse Krystalle; die Säure schmilzt bei 114^0 bis 116^0 C. und erstarrt dann deutlich krystallinisch; stark erhitzt sublimirt sie nur theilweise unzersetzt und bildet weisse geruchlose aber eingeathmet erstickend wirkende Dämpfe.

Das anchoinsaure Aethyl ist eine ölige Flüssigkeit von angenehmem Geruch, über 325^0 C. siedend.

Das neutrale Ammoniumoxydsalz ist amorph, leicht in Wasser und Weingeist löslich. Das Barytsalz, $2BaO \, . \, C_{18}H_{14}O_6$, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether.

Das neutrale Kalisalz krystallisirt undeutlich und ist leicht in Wasser löslich. Das saure Kalisalz $KO \, . \, C_{18}H_{15}O_7$, bildet mikroskopische Krystalle, ist in 3 Thln. kaltem, leichter in heissem Wasser und auch in Holzgeist löslich.

Das anchoinsaure Natron krystallisirt besser als das Kalisalz.

Das Silbersalz, $2AgO \, . \, C_{18}H_{14}O_6$, wird durch Fällung des Ammoniaksalzes in weissen Flocken erhalten, die in Wasser wenig löslich sind.

Bleisalz, Kupfersalz, Quecksilberoxyd- und Oxydulsalz, sowie Zinkoxydsalz wird durch doppelte Zersetzung aus anchoinsaurem Alkali erhalten (Buckton[3]).

Das chinesische Wachs wird in China in bedeutender Menge gewonnen, und hauptsächlich im Lande selbst theils für Heilzwecke namentlich zu Kerzen verbraucht. *Fe.*

Wachs von Cuba. Ein gelblich braunes von Cuba in den Handel gebrachtes von unbekannter Abstammung; weicher als Bienenwachs; es ist in der Wärme löslich in Aether und in Terpentinöl, und löst sich auch fast vollständig in siedendem Alkohol; nach Brandes enthält es 76,5 Cerin auf 10,5 Myricin, 9,2 Balsamharz und 3,5 Wasser.

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. V, p. 24; Pharm. Centralbl. 1853, S. 221. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIII, p. 446; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 72. — [3]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. X, p. 166; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 36.

Wachs, fossiles, syn. **Ozokerit** oder **Erdwachs**, s. unter **Harze, fossile**, Bd. III, S. 827.

Wachs, gewöhnliches, Bienenwachs, *Cera*. Als Wachs bezeichnet man die Masse, mit welcher die Bienen ihre Zellen bauen zur Aufnahme der Eier und des Honigs; dieses Product schwitzt zwischen den Bauchringen der Thiere aus und sammelt sich hier in kleinen sich ablösenden Lamellen an. Man hat früher vielfach angenommen, dass die Bienen das Wachs als solches schon mit ihrer Nahrung aufnehmen, und dass es daher einfach von ihnen wieder als Educt abgeschieden werde; nach Dumas sollte überhaupt alles Fett der Thiere von ihnen schon als solches aufgenommen werden, es sollte kein Fett im Thierkörper aus anderen Nahrungsstoffen entstehen können; Liebig u. A. bestritten diese Ansicht und nahmen die Bildung von Fett aus Zucker, Stärkmehl u. s. w. an. Schon früher von Huber[1]) in Genf angestellte Beobachtungen sprechen für letztere Annahme, indem sie zeigten, dass mit reinem Honig gefütterte Bienen fortfahren Wachs zu secerniren, was durch neue Beobachtungen von Gundlach u. A. und zuletzt namentlich durch Versuche von Milne-Edwards und Dumas selbst bestätigt wurde.

Die Bienen haben also die Fähigkeit Zucker und andere Stoffe, die sie aus den Pflanzen aufnehmen, in ihren Körpern in Wachs umzuändern, so dass also das Wachs ein wirkliches Thiersecret ist.

Um das Wachs darzustellen, lässt man aus den zerschnittenen Waben den Honig abfliessen, presst den Rückstand aus, schmilzt ihn in kochendem Wasser um und giesst ihn in Tafeln oder Brode „Wachsbrode oder Wachsböden". Das durch wiederholtes Umschmelzen in Wasser gereinigte Wachs ist gelblichweiss (Jungfernwachs, *Cire vierge*) bis dunkelgelb, meistens hellgelb, es ist das gelbe Wachs (*Cera citrina* oder *Cera flava*). Das gelbe Wachs riecht schwach gewürzhaft; sein specif. Gewicht ist 0,96, sein Schmelzpunkt wird zu 62° bis 63° C. angegeben. Das gelbe Wachs enthält gelben Farbstoff, den es aus dem Honig aufgenommen hat, denn die Zellen, welche noch keinen Honig enthalten, geben beim Schmelzen mit Wasser weisses Wachs. Der gelbe Farbstoff des Wachses lässt sich durch Einwirkung von Sauerstoff Licht und Feuchtigkeit zerstören, besonders wenn man das Wachs auf einer grossen Oberfläche vertheilt feucht der Luft und dem Licht aussetzt. Das geschieht bei der Wachsbleiche. Da nicht alles Wachs sich gleich gut und vollständig bleicht, so setzt man zuerst eine kleine Probe der Sonne aus, um sein Verhalten zu prüfen. Man schmilzt dann das Wachs mit Wasser unter Zusatz von etwas Alaun oder Weinstein (etwa $^1/_4$ Proc.), rührt gut durcheinander und lässt absetzen. Wenn das geschmolzene Wachs sich geklärt hat, lässt man es in einen Blechkasten fliessen, der am tiefsten Punkt mehrere in einer Reihe stehende feine Löcher hat. Durch diese fliesst es in dünnen Strahlen auf eine nasse hölzerne zum Theil in Wasser liegende Walze, welche fortwährend gedreht wird. Wenn das Wasser dabei durch Zufliessen von kaltem Wasser und Abfliessen des heissen Wassers hinreichend kalt erhalten wird, so erhält man das Wachs in dünnen Bändern. Diese werden nun auf grossen Rahmen auf Leinwand oder Drahtnetzen an sonnigen Plätzen der Luft ausge-

[1]) Huber, Nouvelles observations sur les abeilles. — Gundlach, Naturgeschichte der Bienen, Cassel 1842. — Dumas et Milne-Edwards, Compt. rend. T. XVII, p. 531; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 5.

setzt, täglich gewendet, und zuweilen besonders an heissen Tagen mit reinem Wasser begossen. Wenn die Oberfläche gebleicht ist, wird das Wachs umgeschmolzen, wieder gebändert und nochmals gebleicht, und diese Operationen werden wiederholt, bis es durch die ganze Masse hinreichend entfärbt ist, wozu 3 bis 5 Wochen erforderlich sind. Das Wachs wird dann geschmolzen, wozu trockenes schönes Wetter erforderlich sein soll, und auf einer benetzten Tafel in dünnen Scheiben von etwa 120 Millimeter Durchmesser und etwa 40 Grm. Gewicht gegossen, und kommt so in den Handel.

Bei dem grossen Zeitaufwand, den diese Art des Bleichens verlangt, hat man versucht, das Wachs durch Einwirkung chemischer Mittel zu entfärben; Chlor und unterchlorige Säure bleichen das Wachs wohl leicht, es nimmt hierbei aber Chlor auf, und die daraus dargestellten Kerzen entwickeln beim Verbrennen Salzsäure. Besser ist das Bleichen mit Salpetersäure; man versetzt zu dem Ende das Wachs nach dem Schmelzen mit etwas Schwefelsäure, die mit dem 2- bis 3fachem Wasser verdünnt ist, und setzt unter fortwährendem Umrühren salpetersaures Natron in kleinen Portionen hinzu, wo die Masse hinreichend erwärmt gehalten wird, so dass das Wachs flüssig bleibt. Der Farbstoff wird hier durch die Salpetersäure zerstört, ohne dass das Wachs selbst merkbar verändert wird. Smith will das Wachs mit doppelt-chromsaurem Kali und Schwefelsäure bleichen; es fragt sich ob sich das Chromoxyd leicht so vollständig entfernen lässt, dass das Wachs weiss erscheint. Das Bleichen von Wachs am Sonnenlicht ist bis jetzt fast auschliesslich im Gebrauch.

Das gebleichte Wachs weisses Wachs *Cera alba* ist weiss an den Kanten durchscheinend, es ist ohne Geruch und Geschmack, sein specif. Gewicht ist 0,976 bei 10° C., es wird bei etwa 30° C. weich und lässt sich kneten, schmilzt aber erst bei 63° bis 64° C. Das Wachs dehnt sich beim Erwärmen rasch aus, im Moment des Schmelzens selbst weniger stark; ist das Volumen bei 0° = 1,000, so ist es bei 50° C. = 1,068, bei 60° C. = 1,128; bei 64° C. = 1,161 und nach dem Schmelzen 1,166. Die Ausdehnung berechnet sich nach Kopp nach den Formeln:
festes Wachs: $V = 1 + 0{,}001070t - 0{,}000055801t^2 + 0{,}0000012237t^3$
flüssiges Wachs: $\mathfrak{V} = 1{,}1656 + 0{,}001009\,\mathfrak{d}$ oder $\mathfrak{V} = 1 + 0{,}000866\,\mathfrak{d}$
(wo $\mathfrak{V}$ das Volumen des flüssigen Wachses bei 64° C. = 1,0 und $\mathfrak{d}$ die Anzahl Grade über dem Schmelzpunkte). Die latente Wärme (für gelbes Wachs beim Schmelzen) ist nach Person = 43,5. Die specifische Wärme zwischen + 3° und — 21° C. = 0,428; zwischen 26° und 6° C. = 0,50; zwischen 42° und 26° C. = 0,82; zwischen 58° und 42° = 1,72; zwischen 100° und 65° C. = 0,499. Das Wachs ist in der Kälte hart, spröde, kaum klebend, sich nicht fettig anfühlend, und hat splittrigen Bruch. Das Wachs zeigt gewöhnlich keine krystallinische Textur; Nach Böttger bemerkt man aber beim langsamen ruhigen Erkalten von geschmolzenen gelbem oder weissem Wachs, welches ganz frei von Luftbläschen ist, die Bildung von undurchsichtigen Punkten, von welchen aus die Krystallisation erfolgt; nach ihm gleicht die Form der Krystalle der der Bienenzellen.

Nach Dujardin lässt sich beim Erstarren von Bienenwachs unter dem Mikroskop unter günstigen Umständen ein krystallinisches Gefüge erkennen.

Das Wachs ist unlöslich in Wasser, es löst sich auch bei Ueberschuss von siedendem Alkohol nur theilweise (s. unten), in der Kälte

ist es fast unlöslich darin, es löst sich in 10 Thln. Aether, leicht in ätherischen und fetten Oelen, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und anderen Flüssigkeiten.

Die näheren Bestandtheile des Wachses sind vielfach Gegenstand der Untersuchung und der Erörterung gewesen.

John [1]) hatte schon 1812 bemerkt, dass das Wachs durch siedenden Alkohol in lösliches Cerin und unlösliches Myricin zerlegt werde. Boudet und Boissenot [2]) fanden, dass das Cerin neben dem verseifbaren Bestandtheil, dem eigentlichen Cerin, ein unverseifbares Fett Ceraïn enthalte; Bucholz und Brandes [3]) und später Lewy [4]) fanden, dass sich im Alkohol neben dem festen Cerin ein ölartiger Körper Ceroleïn (Keraleïn von Berzelius) löse.

Das Wachs ist häufig und mit bedeutend abweichenden Resultaten untersucht, namentlich von Boudet und Boissenot, Ettling [5]), Hess [6]), Lewy u. A., zuletzt von Brodie [7]), dem wir erst die genauere Kenntniss von der Beschaffenheit des Wachses verdanken. Hess und Lewy hatten das Wachs als Gemenge einer Elementaranalyse unterworfen, obgleich es bekannt war, dass es einen in Alkohol löslichen und einen darin unlöslichen Bestandtheil enthalte; sie fanden:

	Hess.	Lewy	
		gebleichtes Wachs.	ungebleichtes Wachs.
Kohlenstoff . .	81,4	79,3	80,2
Wasserstoff . .	13,2	13,2	13,4
Sauerstoff . . .	5,4	7,5	6,4

Danach enthielte das gebleichte Wachs etwas mehr Sauerstoff und weniger Kohlenstoff, doch enthalten beide Arten wesentlich die gleichen Bestandtheile, so dass der Unterschied in der Zusammensetzung nur bedingt sein kann durch die Umänderung des Farbstoffs oder eines anderen in geringer Menge vorhandenen Stoffes. Aus der Analyse des Wachses berechnete Hess (nach dem alten Atomgewicht des Kohlenstoffs): $C_{20}H_{20}O$; nach $C = 6$ berechnet sich $= C_{14}H_{14}O$. Nach van der Vliet [8]) wäre das Wachs eine einfache Substanz, enthielte aber doch einen sauerstoffreicheren und leichter in Alkohol löslichen Körper $C_{10}H_{10}O$, und einen kohlenstoffreicheren Körper $C_{20}H_{20}O$, die zusammen das Wachs $C_{30}H_{30}O_2$ bilden. Nach Lewy wäre das Wachs wie das gleich zusammengesetzte Cerin $= C_{34}H_{34}O_2$.

Brodie brachte durch seine ausgezeichnete Untersuchung Licht in diese widersprechenden Angaben; er zeigte, dass das sogenannte Cerin hauptsächlich eine freie Fettsäure die Cerotinsäure sei, gemengt mit etwas Palmitinsäure und wenig Myricin; dieses letztere ist nach ihm hauptsächlich palmitinsaures Melissyloxyd $C_{60}H_{61}O \cdot C_{32}H_{31}O_3$; die empirische Formel dieser Verbindung ist daher $C_{92}H_{92}O_4$, daneben enthält das Myricin geringe Mengen anderer noch nicht ganz rein dargestellter Stoffe, darunter vielleicht einen Kohlenwasserstoff und eine Säure wahrscheinlich $C_nH_nO_4$ (vielleicht $C_{48}H_{48}O_4$?).

Die Hauptbestandtheile des Wachses sind also Cerotinsäure und

[1]) Chemische Schriften Bd. IV, S. 38. — [2]) Journ. de pharm. T. XIII, p. 38. — [3]) Archiv d. Pharm. Bd. XXVII, S. 288. — [4]) Compt. rend. T. XIV, p. 675. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. II, S. 253. — [6]) Ebendas. Bd. XXVII, S. 8; Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 382; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 411. — [7]) Philosoph. Magazin [3.] T. XXXIII, p. 217; T. XXXV, p. 244; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLV, S. 335, Bd. XLVIII, S. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVII, S. 180, Bd. LXXI, S. 144. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 302.

palmitinsaures Melissyloxyd, im unreinen Zustande ersteres als Cerin letzteres als Myricin bezeichnet (s. diese beiden Artikel). Das relative Verhältniss beider ist nun durchaus nicht immer gleich. In 100 Thln. Wachs fanden John sowie Bucholz und Brandes 90 Thle. Cerin, Boudet und Boissenot 70 Thle., Hess nur 10 Thle., Brodie fand in einem Wachs von Surrey (England) 22 Proc. Cerotinsäure, Wachs von Ceylon enthielt gar kein Cerin.

Das Wachs wird durch trockene Destillation für sich zersetzt; hierbei geht zuerst etwas saures Wasser über, Essigsäure und nach Poleck Propionsäure enthaltend; darauf kommt eine nach dem Erkalten weisse butterartige Masse die Wachsbutter *Butyrum cerae*; später kommt ein mehr und mehr flüssiges Oel, welches noch etwas feste Substanz beigemengt enthält, die sich bei niederer Temperatur abscheidet, im Rückstand bleibt Kohle. Die Wachsbutter, durch Pressen zwischen Papier gereinigt, enthält wesentlich nicht verseifbare Kohlenwasserstoffe, Ceroten $C_n H_n$ und Melen $C_{60} H_{60}$, und Palmitinsäure. Das flüssige Oel enthält eine geringe Menge Wachsbutter in flüssigen Oelen gelöst; durch wiederholte Rectification der Wachsbutter wird mehr und mehr von dem flüchtigen Oel erhalten. Es scheint ein Gemenge von verschiedenen Kohlenwasserstoffen $C_n H_n$ zu sein, durch wiederholte Rectification über Kalihydrat wurde ein helles Oel $C_n H_n$ erhalten, das wie Tannenzapfenöl roch, bei 11° C. ein specif. Gewicht von 0,750 hatte und bei 137° C. kochte. Mit Chlorwasserstoff färbt es sich dunkelroth und es scheiden sich krystallinisch erstarrende Tropfen aus. Acroleïn und Brenzölsäure bilden sich bei der trockenen Destillation von Wachs nicht. Bei dieser Zersetzung entwickeln sich fortwährend Gase, hauptsächlich Kohlensäure und ölbildendes Gas (Ettling).

Bei der trockenen Destillation eines Gemenges von Wachs mit Kalk bilden sich ähnliche Producte, wie bei der Destillation für sich, durch wiederholte Rectification werden die festen Körper mehr und mehr zerstört, und man erhält flüssige Kohlenwasserstoffe, die noch etwas festen Kohlenwasserstoff und etwas Fettsäure (Palmitinsäure) gelöst enthalten, welche sich durch Zusatz von Alkohol abscheiden; die Fettsäure lässt sich auch durch Alkalien ausziehen.

Das flüssige Destillationsproduct war früher als Wachsöl *Oleum cerae* officinell, und ward zu Einreibungen gebraucht; man erhielt es durch Destillation von Wachs allein oder von Wachs, das mit gleichem Gewicht gebrannten Kalk zu Kugeln geformt war und bei möglichst hoher Temperatur erhitzt ward; das rohe Destillat wird wiederholt rectificirt, bis das Destillat ein dünnflüssiges beim Erwärmen klar bleibendes Oel ist; es ist nun gelblich, hat einen starken aber nicht unangenehmen Geruch, ist schwerlöslich in gewöhnlichem Alkohol, mischt sich aber mit absolutem Alkohol leicht, wobei sich feste Fette abscheiden.

Durch vorsichtiges Erhitzen von Wachs mit Kali-Kalk sollte sich nach Gerhardt und nach Lewy unter Entwickelung von Wasserstoff Stearinsäure bilden. Francis und Warington erhielten, indem sie geschmolzenes Kalihydrat in geschmolzenes Wachs tropfen liessen, eine gallertartige Masse, aus welcher Säure einen Körper abschied, der die Zusammensetzung und die Eigenschaften (Schmelzpunkt 70° C.) des Ceraïns von Ettling (unreines Myricin) hatte.

Kalilauge verseift das Wachs nur schwierig und unvollständig, indem es sich zunächst nur mit der Cerotinsäure verbindet, beim längeren Kochen bildet sich eine Art Seife, die mit Wasser zusammen-

gebracht, sich rahmartig auf der Oberfläche abscheidet; Säuren scheiden hier grösstentheils unverändertes Wachs (Myricin) ab.

Salpetersäure wirkt schon bei gelinder Wärme auf Wachs ein; das Wachs verwandelt sich bei fortgesetzter Einwirkung in eine ölige Masse Pimelinsäure, Adipinsäure und Lipinsäure enthaltend, die beim längeren Kochen mit Salpetersäure Bernsteinsäure giebt (Ronalds. Gerhardt).

Concentrirte Schwefelsäure löst Wachs bei etwa 60° C. auf, beim Erkalten erstarrt die Masse; beim Erhitzen wird sie verkohlt.

Chlor wirkt auf geschmolzenes Wachs leicht zersetzend ein; es bilden sich chlorhaltende Producte.

Das Wachs findet verschiedenartige Verwendung, namentlich zu den Wachskerzen, zum Wichsen von Leder, Holz, Geweben, als Zusatz zu Farben, als Klebwachs, Siegelwachs, u. s. w.; in der Heilkunde verwendet man es namentlich zu Salben, einigen Pflastern, Bougies u. dgl.

Das Wachs wird vielfach verfälscht mit Stärkmehl, Mehl, Gyps, Thon und ähnlichen Substanzen, dann mit Schwefel, mit Harz, häufiger mit Stearinsäure oder Talg. Stärkmehl, Mehl und dergleichen Stoffe bleiben zurück beim Lösen von Wachs in Aether oder Terpentinöl. Schwefel lässt sich beim Kochen mit verdünnter Kalilauge durch Bildung von Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali entdecken. Wird Wachs mit Alkohol ausgekocht, und die nach dem Erkalten abfiltrirte Flüssigkeit eingedampft, so bleibt Harz zurück, wenn das Wachs damit verfälscht war.

Am häufigsten wird wohl das Wachs mit der Stearinsäure des Handels (Gemenge besonders Palmitinsäure enthaltend) verfälscht; die Entdeckung dieser Verfälschung bietet insofern Schwierigkeit, als die Cerotinsäure des Wachses in Bezug ihrer Eigenschaften viele Aehnlichkeit mit der nahestehenden Stearinsäure, Palmitinsäure u. s. w. hat. Der Schmelzpunkt, die saure Reaction der alkoholischen Lösung sowie die leichte Verbindbarkeit mit Basen geben daher keine sichere Unterscheidungsmerkmale. Geith[1]) kocht das Wachs mit Alkohol aus, lässt erkalten, filtrirt und kocht den Rückstand nach dem Abpressen mit gelöstem kohlensauren Natron, die Flüssigkeit wird dann mit Alkohol versetzt, nach dem Erkalten filtrirt, das Filtrat eingedampft und nach dem Erkalten nochmals filtrirt und mit etwas Branntwein nachgewaschen, so dass von 1 Thl. Wachs etwa 16 Thle. Lösung erhalten werden. Die so erhaltene Flüssigkeit zeigte nach dem Schütteln einen schwachen bald verschwindenden Schaum, wenn das Wachs rein war; enthielt das Wachs aber auch nur 2 bis 4 Proc. Stearinsäure, so bildete die Flüssigkeit einen starken erst nach längerer Zeit (1/2 bis 1 Stunde) verschwindenden Schaum.

Regnard und Lebel haben Vorschläge gemacht, die Gegenwart von Stearinsäure in Wachs durch Behandlung mit Ammoniak oder Kalkwasser oder mit Bleiessig zu entdecken; diese Methoden sind ganz unbrauchbar, da die Cerotinsäure hier die gleichen Erscheinungen hervorbringt wie Stearinsäure. Die Gegenwart der letzteren könnte hier selbst durch die stärkere Reaction bei gleichzeitigem Vorhandensein von Stearinsäure nur dann erkannt werden, wenn alles Wachs gleichviel Cerotinsäure enthielte, was ja nicht der Fall ist.

[1]) Buchn. Repert. Bd. XCIV, S. 153.

Gottlieb[1]) erkennt die Stearinsäure im Wachs, indem er das Wachs mit 8 Thln. Alkohol 10 bis 12 Minuten kocht, die erkaltete Masse filtrirt, und das Filtrat eindampft; reines Wachs giebt unkrystallinisches weiches Ceroleïn; aus Wachs, welches nur 5 bis 6 Proc. Stearinsäure enthält, ist der Rückstand krystallinisch.

Am sichersten unterscheidet Cerotinsäure sich von der Stearinsäure durch die grössere Löslichkeit der letztern in kaltem Alkohol von 80 bis 85 Proc.; kocht man das zu untersuchende Wachs 4 bis 5 Minuten mit 20 Thln. Alkohol, lässt die Flüssigkeit mehrere Stunden stehen und vollständig erkalten, so trübt das klare Filtrat von reinem Wachs sich auf Zusatz von Wasser nicht oder kaum; enthielt das Wachs aber auch weniger als 1 Proc. Stearinsäure, so zeigte sich diese durch die Abscheidung von Fettflocken aus dem Filtrat auf Zusatz von Wasser. In gleicher Weise lässt sich auch die Gegenwart von Harz im Wachs erkennen (Fehling).

Nicht selten wird Wachs besonders gebleichtes mit Talg verfälscht. Ein grösserer Gehalt davon lässt sich wohl durch Weichheit und Schmierigkeit, durch den verschiedenen Bruch, durch den Geschmack, durch den unangenehmen Geruch beim Erhitzen auf glühenden Kohlen erkennen; ist der Gehalt an Talg weniger als etwa $^1/_5$ so geben diese äusseren Eigenschaften nicht mehr Anhaltspunkte zur sicheren Entscheidung der Frage. Man hat versucht, den Zusatz an Talg durch die physikalischen Eigenschaften zu entdecken. Lepage hat die Schmelzpunkte von reinem Wachs und von Mischungen desselben mit Talg bestimmt.

Reiner Talg				schmilzt bei	46 °C.
19 Talg	und	1 Wachs	„	„	47
7 „	„	1	„	„	„ 49,5
5 „	„	1	„	„	„ 52,5
3 „	„	1	„	„	„ 55,5
1 „	„	1	„	„	„ 59
1 „	„	3	„	„	„ 60,5
1 „	„	5	„	„	„ 61,5
1 „	„	7	„	„	„ 62,5
1 „	„	11	„	„	„ 63
1 „	„	19	„	„	„ 64
Reines Wachs				„	„ 64

Da Wachs und namentlich Talg keinen constanten Schmelzpunkt zeigt, da genaue Temperaturbestimmungen nicht so einfach sind, und die Temperaturunterschiede auch bei grossem Talggehalt nicht bedeutend, so ist diese Untersuchungsmethode wenig zuverlässig und empfehlenswerth.

Dasselbe gilt von der Untersuchung durch das specifische Gewicht, wie Legrip es vorschlägt, nach dessen Angaben das specif. Gewicht bei 15 °C. von:

reinem Wachs	= 0,9670	1 Wachs und 3 Talg	= 0,9496
3 Wachs und 1 Talg	= 0,9627	Reinem Talg	= 0,9430
1 „ „ 1 „	= 0,9565		

Die Dichtigkeit bestimmt Legrip durch Schwimmen in wässerigem Alkohol, indem Alkohol von 0,943 specifischem Gewicht am Gay-Lussac'schen Alkoholometer 46°, Alkohol von 0,967 aber 29° zeigt.

[1]) Polizeil.-Chem. Skizzen Bd. I, Leipzig 1853.

Wachs enthält keine Glyceride wie Talg; reines Wachs giebt daher beim Verseifen kein Glycerin noch bei der trockenen Destillation Acroleïn; diese beiden Producte lassen sich aber aus Talg haltendem Wachs darstellen; nur ist hier zu bemerken, dass auch bei der trockenen Destillation von reinem Wachs sich ein Geruch zeigt, der an Acroleïn erinnert, wenn er auch viel schwächer ist. Der Gehalt des Talgs an Oleïn dient auch zur Erkennung, indem bei der Destillation von solchem unreinen, aber nicht bei reinem Wachs sich Sebacylsäure bildet.

Gottlieb untersucht das Wachs, indem er es durch Kochen mit 6 bis 7 Thln. Kalilauge von 1,2 specif. Gewicht verseift, den Seifenleim durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure vollständig zersetzt, und die abgeschiedenen Fettsäuren dann durch Erhitzen mit Bleiglätte in Bleisalz verwandelt und dieses mit Aether auszieht; war Talg vorhanden, so enthält die Lösung ölsaures Blei; die Lösung wird mit Salzsäure und Wasser zersetzt und die ätherische Lösung dann abgedampft; die Beschaffenheit des Rückstandes, sein Verhalten gegen Papier, auf dem es einen Fettfleck macht, dann das Verhalten der Lösung in Ammoniak gegen Chlorcalcium, das es fällt, lassen auf Oelsäure und daraus auf Talg schliessen.

Da Talg bei seiner Verseifung weniger Oelsäure als feste Fettsäuren giebt, so erscheint es zweckmässig, durch Nachweisung der letzteren auf Talg im Wachs zu schliessen. Man kocht zu dem Ende 2 Grm. Wachs mit 100 Cubikcentimeter Natronlauge, welche 0,4 Grm. Natronhydrat $NaO.\bar{H}O$ (in 1 Liter also 4 Grm. Natronhydrat d. i. $^1/_{10}$ Lösung, s. Analyse vol. für feste Körper, Bd. I, S. 907) enthält, etwa 2 bis 3 Minuten, übersättigt dann mit Säure, erwärmt bis zur vollständigen Zersetzung der etwa gebildeten Seife und lässt dann erkalten. Das Wachs wird dann abgenommen und durch Auskochen mit Alkohol, Erkaltenlassen und Versetzen des Filtrats mit Wasser untersucht wie oben bei Untersuchung auf Stearinsäure angegeben ist; das Abscheiden von Fettsäureflocken durch Wasser lässt hier auf Talg schliessen (Fehling).

Wenn dem Bienenwachs etwas japanisches Wachs zugesetzt sein sollte, so müsste dieses wie Talg aufgesucht werden; die Gegenwart von Glycerin bei Abwesenheit von Oelsäure (da das Japanwachs Palmitin aber kein Oleïn enthält) liesse auf Japanwachs schliessen. Bienenwachs lässt beim Schütteln mit 50 Thln. Aether etwa 50 Proc., Pflanzenwachs 5 Proc. unlöslichen Rückstand. Robineaud[1]) benutzt dieses Verhalten, um aus der Menge unlöslichen Rückstand auf die Beimischung von Pflanzenwachs zu schliessen. Da die Gewinnung von Paraffin grössere Ausdehnung angenommen hat, so kann auch dieses wohl zur Verfälschung von Wachs benutzt werden; man entdeckt diese Beimengung durch Erhitzen desfraglichen Wachses bis zum Schmelzen mit einem Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure, nachdem die Gasentwickelung nur noch gering ist, lässt man erkalten; war das Wachs rein und hatte man genug Schwefelsäure genommen, so ist die Masse flüssig, war Paraffin beigemengt, so hat dieses sich jetzt auf der Oberfläche erstarrt als durchscheinende Schicht abgeschieden. Da ein Theil des Paraffins (etwa $^1/_{10}$) hierbei auch zersetzt wird, so erhält man nicht die ganze Menge desselben (Landolt[2]).

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 402; Chem. Centralbl. 1861, S. 412. — [2]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 180.

Endlich soll dem Wachs auch zuweilen eine merkbare Menge Wasser eingerührt sein; durch Schmelzen und Trocknen lässt sich das leicht erkennen. *Fe.*

Wachs, japanisches, zuweilen als Baumwachs und fälschlich auch als amerikanisches Wachs bezeichnet. Ein Pflanzenwachs, welches in Ostindien aus den Früchten von *Rhus succedanea* L. erhalten wird[1]). Dieses Wachs kommt nicht immer von gleicher Beschaffenheit im Handel vor; gewöhnlich kommt es in grossen runden Scheiben oder Kuchen, in neuerer Zeit in Blöcken von mehr als 100 Pfund Gewicht vor; es ist blass gelblichweiss, überzieht sich mit der Zeit aber mit einem weissen leicht abwischbaren Hauch; seine Consistenz ist der des gebleichten Wachses ähnlich, doch ist es etwas brüchiger und weicher und fühlt sich auch etwas mehr fettig an; zwischen den Fingern lässt es sich kneten, beim Kauen vertheilt es sich zu einem groben Pulver. Das japanische Wachs ist unlöslich in Wasser und wenig löslich in kaltem absoluten Alkohol, es löst sich vollständig in siedendem absoluten Alkohol, beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer Gallerte. Es löst sich in Aether, flüchtigen und fetten Oelen. Es schmilzt bei 42° C. und erstarrt bei 40° C. Oppermann fand bei zwei Sorten von japanischem Wachs den Schmelzpunkt zu 48° und 50° C.; Hanbury zu 53° bis 55° C.; danach ist also das japanische Wachs des Handels nicht immer von gleicher Beschaffenheit.

Das japanische Wachs war zuerst von Oppermann[2]) untersucht; Brandes[3]) glaubte, dass dieses Wachs ganz aus dem von Hess Wachssäure genannten Körper bestehe; Meyer und Stahmer[4]) zeigten zuerst, dass es wesentlich aus palmitinsaurem Glyceryloxyd bestehe. Die verschiedenen Analysen des Wachses haben folgende Zahlen gegeben:

	Oppermann.		Brandes.	Meyer u. Stahmer.	
Kohlenstoff . .	70,9	72,8	73,3	73,1	73,5
Wasserstoff . . .	12,0	12,0	12,1	11,9	11,7
Sauerstoff . . .	16,9	15,2	14,5	15,0	14,8

Die Zahlen des von Meyer und Stahmer durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigten Wachses entsprechen nahe genug der Formel des Dipalmitins: $C_6H_6O_4 \cdot 2\,(C_{32}H_{31}O_3) = C_{70}H_{68}O_{10}$ (berechnet 73,9 Kohlenstoff und 11,9 Wasserstoff), der Schmelzpunkt des Japanwachses ist allerdings bedeutend niedriger als der des künstlichen Dipalmitins (nach Berthelot 59° C.).

Das japanische Wachs lässt sich vollständig verseifen, besonders durch Schmelzen mit Kalihydrat; es bildet sich palmitinsaures Salz und Glycerin. Bei der trockenen Destiliation des Wachses bildet sich Acroleïn und Palmitinsäure. Bei fortgesetztem Kochen mit Salpetersäure giebt dieses Wachs Bernsteinsäure.

Das Japanwachs reiht sich seiner Zusammensetzung nach den Fetten oder Glyceriden an, nicht den eigentlichen Wachsarten. Es als Surrogat des Bienenwachses für pharmaceutische Zwecke zu verwenden, ist deshalb wohl nicht statthaft, da es, besonders wenn nicht gereinigt, leicht ranzig werden kann. Es soll sich auch nicht zu Kerzen eignen. *Fe.*

[1]) Vergl. Buchn. N. Repert. Bd. IX, S. 74. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIX, p. 242. — [3]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XXVII, S. 288. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 335.

Wachs, nordamerikanisches, syn. **Myricawachs** (s. Bd. V, S. 413).

Wachsböden, Wachsbrode, syn. **Wachskuchen**.

Wachsbutter. Das feste Product der trockenen Destillation von Wachs (s. S. 317).

Wachsfässer, Wachsgefässe nennt man in der Technik Krystallisirfässer d. i. die Fässer, in welchem die Krystalle wachsen (s. z. B. unter Alaun 2. Aufl. Bd. I, S. 394).

Wachskerzen. Die Anfertigung der Wachskerzen findet häufig auf dieselbe Weise statt wie die der Stearin- und Talgkerzen (s. Bd. VIII, S. 210 u. 472) indem man die Formen, durch welche der Docht gezogen und gespannt ist, mit geschmolzenem Wachs füllt. Wegen der geringeren Flüssigkeit des Wachses ist dieses geneigt den Docht nicht gleichmässig zu tränken, man wendet daher oft schon vorher mit recht heissem Wachs oder mit einem Gemisch aus Wachs und Talg getränkte Dochte an. Die grössere Zähigkeit des Wachses im Vergleich mit der Stearinsäure erschwert das Loslassen von der Form. Man sieht sich dadurch veranlasst, entweder gläserne Formen zu benutzen, die man häufig mit Guttapercha verpicht, um ihre Zerbrechlichkeit zu mindern, oder man giesst in die gewöhnlichen aus Blei und Zinn legirten Formen, welche jedoch nur dann die festgewordenen Kerzen loslassen, wenn man sie in heisses Wasser taucht, welches sie durch rasche Erwärmung ausdehnt.

Für die Wachslichte ist ferner eine andere Methode des Formens, welche früher die gewöhnlichste war, auch heute noch in Uebung. Sie besteht in dem sogenannten Angiessen oder Anschütten des Wachses. Ueber einem mit geschmolzenem Wachs gefüllten Kessel hängen an einem horizontal drehbar aufgehängten Reife mittelst Häkchen in 2 Zoll Entfernung von einander viele Dochtsträhne. Die Dochte werden zuerst mit stärker erhitztem Wachs einen Zoll vom oberen Ende ab begossen, indem man sie unten fasst und etwas um ihre Axe dreht, damit das herabfliessende Wachs sie überall berührt und durchtränkt. Häufig bedient man sich hierzu auch einer flüssigeren Mischung aus Wachs und Talg. Hierauf giesst man mit einem eisernen Löffel mit Ausguss das nur eben noch flüssige Wachs aus dem untenstehenden Kessel geschöpft an die herabhängenden Dochte, welche sich mit einer Schicht erkaltendem Wachs bekleiden, und zwar bleibt die dickste Wachsschicht zunächst der oberen Dochtschlinge haften. Nachdem sie etwa $^1/_3$ des zu gebenden Gewichtes erlangt haben, fasst der Arbeiter die noch weiche Masse unmittelbar unter der Dochtschlinge mittelst Daumen und Zeigefinger und bildet durch Drehen die konische Spitze, hakt die halbfertigen Kerzen rasch ab, bringt sechs bis acht auf den Rolltisch, eine befeuchtete Marmor- oder Holzplatte, und rollt sie unter einem glatten Brett, welches die Form eines Cylinderabschnittes hat, wodurch er denselben überall einen kreisrunden Querschnitt ertheilt. Hierauf werden sie wieder an dem Reife aufgehängt und wieder wie früher mit Wachs begossen, jedoch mit dem Unterschiede, dass man den Giesslöffel etwas tiefer ansetzt und dadurch die Dicke des anfangs dünner gebliebenen unteren Ende vermehrt.

Sobald sie die geforderte Stärke erlangt haben, bringt man sie wieder auf den Rolltisch und giebt ihnen durch fleissiges Rollen auf dem mit Wasser befeuchteten Tisch unter dem ebenfalls befeuchteten Rollbrett die runde Oberfläche, schneidet sie an dem unteren Ende in geeigneter Länge ab und hängt sie nach dem Erkalten drei bis vier Tage zum Bleichen an die Luft.

Weniger geübte Arbeiter verfahren anders. Sie giessen die wie oben beschrieben aufgehängten Dochte an, ziehen mit Hülfe eines feinen Drahthäkchens die von Wachs freigelassenen Dochtschlingen in dünne Blechhülsen, tauchen die entgegengesetzten Enden in geschmolzenes Wachs und kleben damit diese Enden an Schlingen von Bindfaden, welche unterdess an die Häkchen des Reifes gehängt worden sind. Jetzt erst beginnen sie das weitere Begiessen der Dochte. Nachdem etwa die halbe Menge des Wachses durch mehrmaliges Aufgiessen auf den Docht gebracht worden ist, werden die halbfertigen Kerzen rasch abgenommen und zwischen Wolldecken gelegt, um sie warm zu halten bis sie nach einander auf den Rolltisch zur Bearbeitung gelangen. Wenn dies ausgeführt, wird die Blechhülse, welche nur dazu diente die herabhängende Dochtschleife frei von Wachs zu halten, abgezogen und die halbfertige Kerze nun mit dieser Schleife, also umgekehrt an die Haken des Reifes gehängt. Man begiesst nun bis zur genügenden Dicke mit Wachs, indem man den Ausguss des Löffels unter der Dochtschlinge ansetzt. Das beim ersten Angiessen dünner gebliebene jetzt oben befindliche Ende wird dabei dicker, die Kerze ziemlich cylindrisch, was durch nochmaliges Rollen vollendet wird.

Die Kirchen- oder Altarkerzen werden ebenfalls gewöhnlich durch Angiessen gefertigt, wenn sie die Länge von 4 Fuss nicht übersteigen. In letzterem Fall aber pflegt man das in heissem Wasser geknetete Wachs in längliche Streifen auf dem Tische zu formen, diese um einen mit Wachs getränkten aufgespannten Docht zu wickeln und durch Rollen zu vollenden. Bisweilen rollt man auch die geknetete Wachsmasse in die Kerzenform, schneidet diesen sehr langen Konus bis in die Mitte auf, legt einen getränkten Docht ein und schliesst durch Rollen wieder die Wachsmasse. Alle diese grossen Altarkerzen versieht man während des Rollens mit einem Loch am unteren Ende in der Richtung des Dochtes, indem man während des Rollens ein spitzes Holz eindrückt. Es dient dies dazu, um beim Aufstecken auf die mit einer Spitze versehenen Leuchters jene aufzunehmen; damit das Wachs nicht ausbricht, legt man häufig hier auch einen Streifen Metallblech oder verziertes Band um.

Auch möglichst vollständig gebleichtes Wachs erscheint nach dem Umgiessen gelblich, man setzt daher die frisch gegossenen Lichte einige Zeit der Einwirkung von Licht und Luft aus, wobei Befeuchtung durch den Thau oder durch Begiessen sich als fördernd erweist.

Die Dochte für die Wachskerzen werden aus feingesponnenem Baumwollengarn sehr gleichmässig genommen und durch Zusammenlegen von der erforderlichen Zahl Fäden eine solche Stärke gegeben, dass bei mässiger Zimmertemperatur sich nur eine flach vertiefte Schale, welche wenig geschmolzenes Wachs enthält, auf der brennenden Kerze unter der Flamme bildet. Es kommt sehr viel darauf an, möglichst reine von Staub freie Baumwolle zu wählen, damit kein fester Kohlenabsatz sich in dem brennenden Dochte bildet; eine Sorte rauher levanti-

scher Baumwolle soll die geeignetste zu Dochten sein. Geflochtene Dochte, welche sich beim Abbrennen krümmen, aus der Flamme hervortreten und dadurch leichter vollständig verbrennen, sind wenig üblich bei Wachskerzen. Aber das Beizen der Dochte mit sogenannten Dochtbeizen ist nicht selten. Salmiaklösung von 2 bis 3° B. (1,014 bis 1,021 specif. Gew.) mit Spiritus versetzt oder 7 Thle. Borsäure in 1000 Thln. Wasser gelöst und mit etwas Alkohohol und wenigen Tropfen Schwefelsäure gemischt, sollen zum Tränken der Dochte zweckmässig sein und verhüten, dass nach dem Ausblasen des Lichtes der Docht verglimmt und das Wiederanzünden schwierig wird. Zu starke Salzlösungen und ungenügendes Trocknen sind sehr zu fürchten, der Spiritus erleichtert das Befeuchten.

Die sogenannten Wachsstöcke werden durch Ziehen gebildet. Man wählt sehr gleichmässiges Maschinengarn zu den Dochten und lässt von soviel Spulen als der Docht Fäden erhalten soll, die Fäden auf eine Trommel aufwinden, indem man sie durch die Finger laufen lässt. Eine gleiche Trommel steht gegenüber und zwischen beiden eine Schale von Kupfer, in der das Wachs durch einige untergelegte Kohlen geschmolzen erhalten wird. In der Mitte, am Boden der Schale befindet sich ein Haken, an den beiden den Trommeln zugewendeten Stellen des Randes der Schale sind vertiefte Furchen angebracht, in welche man einen mit verschieden grossen Löchern versehenen Blechkreis einschieben kann. Man windet den Draht von der Trommel soweit ab, dass man ihn unter dem Haken durchführen kann, wodurch er beim Anziehen auf der anderen Seite stets unter der Oberfläche des geschmolzenen Wachses gehalten wird. Durch Drehen mit den Fingern spitzt man den mit Wachs überzogenen Draht zu und steckt ihn durch ein Loch des Blechkreises, welches das Abstreifen des überflüssigen Wachses bewirkt. Man zieht den mit Wachs getränkten Docht langsam bis zu der leeren Trommel, klebt ihn hier an und dreht nun langsam, damit das Wachs Zeit hat zu erstarren, bevor die Aufwindung statt hat. Wenn aller Docht abgewunden und unter dem Haken und durch das Zieheisen durchgezogen ist, setzt man das Zieheisen an das andere Ende der Pfanne, führt den Docht unter dem Haken und durch ein weiteres Loch des Zieheisens nach der leer gewordenen Trommel und wiederholt diese Operation bis die gewünschte Dicke erlangt ist. Will man Wachsstöcke von sternförmigem Querschnitt erhalten, so giebt man den Löchern des Zieheisens, die man zuletzt benutzt, eine solche Form. Die weissen Wachsstöcke werden aus gebleichtem Wachs gefertigt. Zu gelben wird reines gelbes Wachs verwandt, zu gefärbten der Abfall von weissem für die inneren Lagen; um die äusseren schön gefärbten zu erzeugen, füllt man zuletzt die Schale mit gefärbtem Wachs. Die fertigen Wachsstöcke werden in gleich lange Stücke von gewünschtem Gewicht geschnitten und bei hinreichender Temperatur, so dass das Wachs beim Biegen nicht bricht, aufgespult.

Roth färbt man mit Zinnober oder mit Krapplack, gelb mit chromsaurem Kali oder chromsaurem Blei, blau mit Ultramarin, grün mit Grünspan. Die Färbung mit arsenhaltigen Farben ist sehr zu tadeln.

Das Bemalen der Wachsstöcke geschieht mit dem Pinsel, den man in Auflösungen von gefärbtem Wachs in Terpentinöl taucht, bisweilen nur in mit Terpentinöl angeriebenen Farben.

Die Wachsdochte zu den gewöhnlichen Nachtlichten, ein kurzes

Ende gewichsten Dochtes durch ein Scheibchen Kartenpapier gesteckt, pflegen mit einer Mischung von Wachs mit Stearinsäure, früher mit Wallrath getränkt zu sein.

Mörserkerzen nennt man die 1 bis 2 Zoll hohen, oben $1^1/_2$ bis 2 Zoll dicken, unten $^1/_4$ Zoll schmäleren, mit sehr dünnen Dochten versehenen zu Nachtlichten dienenden Kerzen, die man auf mit Wasser gefüllte Unterschalen zu setzen pflegt. Man macht die Dochte hierzu häufig aus Flachsgarn.

Ueber die Leuchtkraft der Wachskerzen im Vergleich zu anderen Beleuchtungsstoffen s. Art. Beleuchtung (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 803 u. ff.) Sparkerzen oder plattirte Kerzen s. Bd. VIII, S. 473. *V.*

Wachskohle nannte C. F. Naumann[1]) die von Kenngott[2]) unter dem Namen Pyropissit beschriebene erdige Substanz von Gerstewitz unweit Weissenfels in der preussischen Provinz Sachsen, welche mächtige Lagen in der Braunkohle bildet. Dieselbe ist leicht zerreiblich, hat unebenen erdigen Bruch, ist licht graulichgelb bis gelblichbraun, matt, undurchsichtig, sehr leicht, fühlt sich fein an und wird zwischen den Fingern gerieben etwas klebrig, im Striche glänzend. Erwärmt entwickelt sie weisse Nebel, bei stärkerer Hitze wird sie braun und schmilzt zu einer schwarzen pechartigen Masse zusammen. Angezündet verbrennt sie mit brenzlichem Geruch, starker russenden Flamme bis auf einen mehr oder weniger geringen Rückstand. Nach Marchand[3]) erhält man durch trockene Destillation bis 62 Proc. Paraffin und aus 1 Pfund der Masse 3 Kubikfuss Leuchtgas. M. Heine[4]) fand in dieser Substanz 15,0 Wasser, 46,4 Fette oder Oele, 3,6 Kohle, 45,0 Asche, Wackenroder und Staffel[5]) beschrieben dieselbe Substanz und nach Wackenroder enthält die als Cerenin benannte durch Weingeist ausziehbare fettige Substanz (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 894). *K.*

Wachsmilch. Mit diesem Namen bezeichnet man häufig eine durch unvollständige Verseifung von Wachs mit wässerigem kohlensauren Alkali erhaltene emulsionsartige Flüssigkeit, welche verschiedene technische Verwendungen findet. Man erhält eine solche Wachsmilch z. B., wenn man zu einer siedenden Lösung von 1 Thl. Pottasche in 10 Thln. Wasser nach und nach 2 Thle. Wachs setzt; nachdem sich keine Kohlensäure mehr entwickelt, setzt man noch 10 Thle. Wasser hinzu und erhitzt, bis alles eine gleichartige Milch ist. Die Flüssigkeit ist ein Gemenge von Seife mit fein vertheiltem Wachs; beim Eintrocknen bleibt letzteres als in kaltem Wasser unlöslich zurück.

Die Wachsmilch wird zum Poliren von Holz, Wichsen von Fussböden u. s. w. benutzt. Runge[6]) schlägt es überhaupt vor um Stoffe mit Wachs zu überziehen oder zu imprägniren, er benutzt es zum Tränken von Gyps, zur Darstellung von Wachspapier u. dergl.; man überstreicht Papier damit auf beiden Seiten und legt es dann in kaltes Wasser um die Pottasche auszuziehen. Man kann für manche Zwecke das Wachs auch zum Theil durch Harz ersetzen. *Fe.*

1) Dessen Elemente d. Min. 5. Aufl. S. 446. — 2) Dessen min. Untersuch. Bd. II, S. 87. — 3) Ebendaselbst. — 4) N. Jahrb. f. Mineral. 1845, S. 149. — 5) Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1849, S. 710. — 6) Vergl. Runge, Polyt. Centralbl. 1859, S. 1296; Chem. Centralbl. 1859, S. 874.

Wachsöl. Das früher officinelle flüssige Product der trockenen Destillation von Wachs für sich oder mit Kalk (s. unter Wachs S. 317).

Wachsopal heisst wohl der wachsgelbe Opal.

Wachspalme, *Ceroxylon Andicola* s. bei Palmwachs.

Wachspapier ist ein mit Wachs getränktes Papier, welches wegen seiner geringeren Porosität und weil es nicht von Wasser befeuchtet wird auch Fette nicht leicht einsaugt, zum dichten Verschluss von Gefässen dient. Es wird mit gelbem oder gebleichtem Wachs dargestellt, indem man einen Bogen glattes nicht zu dickes Papier auf eine über gelindem Kohlenfeuer erhitzte Eisen- oder Kupferplatte ausbreitet, dann einen zweiten darüber legt und auf letzterem mit einem Stück Wachs hin- und herfährt, wobei dasselbe schmilzt. Mit der flachen Seite einer aus Wolltuchegge bereiteten Rolle vertheilt man unter gelindem Drucke das Wachs gleichmässig über die ganze Oberfläche des Papiers, wobei dieses halbdurchsichtig wird. Eine zu hohe Temperatur ist zu vermeiden, weil sonst das schmelzende Wachs Kupferoxyd auflöst und ein grünes kupferhaltiges Wachspapier erhalten wird, das unbrauchbar ist. Der als Unterlage dienende Bogen färbt sich dennoch nach einiger Zeit und wird dann durch einen andern ersetzt.

Statt des Wachses kann man auch eine Mischung von Harz Wachs und Terpentin anwenden, welche billiger ist, oder Stearin, das neben dem gleichen Vortheil auch noch den der leichteren Schmelzbarkeit und Vertheilung darbietet, dagegen aber ein etwas sprödes brüchiges Product liefert. In neueren Zeiten hat man auch wohl Paraffin genommen. In manchen Fällen kann es zweckmässig sein das Papier mit einer Auflösung von Wachs oder anderem Fett in Benzol zu tränken, und dann an der Luft zu trocknen.

Runge schlägt vor Packpapier durch Ueberstreichen mit Wachsmilch (s. d. Art. S. 325) mit Wachs zu überziehen, um es als wasserdichtes Packmaterial statt Wachstuch zu verwenden. *Wp.*

Wachspflaster, *Ceratum*, nennt man diejenigen Pflaster, in denen Wachs neben fettem Oel und Harz oder dergl. den Hauptbestandtheil ausmacht. Die Bereitung derselben geschieht einfach durch Zusammenschmelzen. Die geschmolzene Masse wird durch ein Colatorium in Papierkapseln ausgegossen, worin sie erstarrt. Man entfernt darnach das Papier, welches, um dies zu erleichtern, nöthigenfalls mit ein wenig Oel getränkt war. Uebrigens heissen Cerate auch gewisse salbenartige Medicamente, in denen Wachs ein Ingrediens ist. (Vergl. d. Art. Pflaster.) *Wp.*

Wachssäure nannte Pfaff eine Substanz, welche nach ihm in dem sauren Destillat enthalten ist, welches durch Destillation von Wachsseife mit Wasser und überschüssiger Schwefelsäure erhalten wird.

Hess nahm an, dass das Wachs hauptsächlich aus Myricin $C_{20}H_{20}O$ bestehe, ein kleiner Theil aber in oxydirtes Wachs $C_{20}H_{20}O_3$ oder Ceraïnsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 885) verwandelt sei; dieser Körper ist dann auch wohl Wachssäure genannt.

Brandes[1]) nahm nach der Löslichkeit in weingeistiger Kalilösung

[1]) Archiv d. Pharm. Bd. XXVII, S. 288.

an, dass das Japanwachs ganz aus Wachssäure bestehe, das Bienenwachs nur wenig davon enthalte.

Wachsschwamm ist ein zu chirurgischen Zwecken dienendes Präparat. Man schmilzt gelbes Wachs, taucht Stücke gereinigten Badeschwamm bester Sorte hinein, so dass er sich ganz voll saugt und presst ihn dann zwischen erwärmten Blechplatten möglichst stark aus. Die an den Rändern des Presskuchens erstarrte Wachsmasse wird mit einem Messer so gut als möglich entfernt. *Wp.*

Wachsseife, die durch Kochen von Wachs mit Aetzlauge erhaltenen Gemenge von Seife mit Wachs werden wohl zum Anstreichen von Bronze, Wänden, Holz (Wichsen von Fussböden) u. dergl. benutzt.

Wachsstein, syn. **Kerolith** und **Ozokerit**.

Wachsstrauch s. **Myricawachs**, Bd. IX, S. 311 und Bd. V, S. 413.

Wachtelweizen, syn. **Melampyrum**. Aus dem *M. nemorosum* hat Hünefeld einen eigenthümlichen Stoff, das Melampyrin (s. Bd. V, S. 163), dargestellt; nach Gilmer [1]) ist dieser Körper identisch mit Dulcit und wahrscheinlich auch mit Evonymit (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 971).

Wacke werden durch Verwitterung von Basalt, Dolerit, Melaphyr und anderen verwandten Gebirgsarten entstehende dem Thon oder Thonstein ähnliche Massen genannt, welche keine selbständige oder bestimmte Gebirgsart darstellen, da sie nur durch ihre äussere Aehnlichkeit den gleichen Namen erhalten, im Besonderen erst nach jenen Gebirgsarten benannt werden müssten, aus welchen sie hervorgegangen sind. Sie sind grau, grünlich, braun bis roth (sogenannter Eisenthon) gefärbt, sind matt, undurchsichtig, weich bis milde, haben das specif. Gewicht 2,3 bis 2,6, riechen beim Anhauchen thonig, geben im Kolben Wasser und schmelzen vor dem Löthrohre mehr oder weniger zu Email. Abgesehen von den Unterschieden des zur Wackebildung Veranlassung gebenden Gesteins, wonach man Basalt- Dolerit-Melaphyr- Phonolith- u. a. Wacken unterscheidet, bedingen auch die Unterschiede in der Structur, welche von der der Gesteine abhängt, sogenannte Varietäten der Wacke, wie man sie als gemeine poröse blasige mandelsteinartige (sogenannter Wackemandelstein), porphyrartige u. s. w. unterscheidet. *K.*

Wad, Brauneisenschaum, Manganschaum, brauner Eisenrahm, Brauneisenrahm, zerreibliches Schwarzbraunsteinerz, schwammartiger Wad-Graphit, *Manganèse oxydé hydraté*, *Acerdèse*, wasserhaltige Manganoxyde von unbestimmter Zusammensetzung mit Beimengungen darstellend, wie die Analysen des aus dem Hutthale bei Klausthal am Harz nach Klaproth [2]), des von Upton Pyne in Devonshire nach Turner [3]), des von Groroi (des sogenannten Groroilith) im Departement Mayenne, von Vicdessos im Departement Arriège, des von Cantern in Frankreich nach Berthier [4]),

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 375. — [2]) Dessen Beiträge Bd. III, S. 311. — [3]) Edinb. Journ. of Soc. [2.] T. II, p. 213. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2] T. LI, p. 79.

des von Rübeland am Harz nach C. Rammelsberg[1]), des von Ilmenau nach Scheffler[2]), des von Mossebo Kirchspiel Mölltorp in Westgothland nach Igelström[3]), und des von Krummau in Böhmen nach Kussin[4]) zeigen. Die Wad genannten Substanzen sind offenbar Zersetzungsproducte anderer Manganerze und finden sich faserig, schuppig bis erdig, schimmernd bis wenig metallisch glänzend, undurchsichtig, als mehr oder minder lockere und zerreibliche bis feste Massen, derb, als Ueberzüge, knollig, nierenförmig, stalaktitisch, staudenförmig u. s. w., sind braun, haben höchstens die Härte = 3,0 oder darunter, das specif. Gewicht = 2,0 bis 3,7, färben ab, fühlen sich mehr oder weniger fettig an, geben im Kolben erhitzt Wasser und verhalten sich im Uebrigen wie Manganoxyd. *K.*

Wärme (*Chaleur*, *Heat*). Unser Gefühl zeigt uns, dass unsere Umgebung bald wärmer wird, bald kälter; die Aufgabe der Physik ist es, zu untersuchen, worin das besteht, was uns die Körper wärmer oder kälter erscheinen lässt, worin die Wärme besteht. Dazu wird sie untersuchen, welche Aenderungen der Zustand eines Körpers erleidet, wenn er wärmer oder kälter wird.

1. Die allgemeinste Erscheinung, welche wir wahrnehmen, ist die, dass die Körper durch Erwärmung sich ausdehnen, bei Abnahme der Wärme aber sich wieder zusammenziehen. Diese Erscheinung benutzt man zunächst, um den Grad der Erwärmung die Temperatur festzustellen, wozu man Thermometer (s. d. Art.) gebraucht.

2. Nachdem man die Mittel hatte Temperaturen zu messen, konnte man daran gehen die Ausdehnungen (s. d. Art.) zu bestimmen, welche bei den verschiedenen Körpern bestimmte Temperaturerhöhungen begleiten.

3. Ferner war es möglich die Wärmemengen zu bestimmen, welche erforderlich sind, um einem gegebenen Körper eine bestimmte Temperaturerhebung zu geben. Dazu bedarf es der Annahme einer Wärmeeinheit. Als solche ist allgemein angenommen die Wärme, welche man der Masse 1 Wasser von 0^0 zuführen muss, um dessen Temperatur auf 1^0 C. zu erhöhen, wo also nur ein Unterschied in der angenommenen Einheit oder der angewendeten Thermometerscale bleibt.

Im Allgemeinen wird man die Wärme, welche man der Masse m eines Körpers zuführen muss, um ihre Temperatur von 0^0 auf θ^0 zu erheben, gleich $m\,f(\theta)$ setzen können, wo $f(\theta)$ eine noch unbekannte Function der Temperatur θ ist. Man nennt dann die Ableitung von $f(\theta)$ nach θ oder $\frac{df(\theta)}{d\theta}$ die specifische Wärme oder Wärmecapacität dieses Körpers bei der Temperatur θ. Ist diese specifische Wärme constant, unabhängig von der Temperatur des Körpers gleich c, so ist sie die Wärmemenge, welche man der Masseneinheit des Körpers zuführen muss, um ihre Temperatur um einen Grad zu erhöhen; oder die Wärme mit welcher man die Masseneinheit des betrachteten Körpers um 1^0 C. erwärmen kann, ist ausreichend, um c solche Masseneinheiten Wasser von 0^0 auf 1^0 C. zu erwärmen. Ist aber die specifische Wärme des Körpers mit der Temperatur veränderlich, so ist $mc\,d\theta$ die Wärme, welche man der Masse m

[1]) Poggend. Annal. Bd. LXII, S. 1. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. XXXV, S. 260. — [3]) Oefversigt 1844, p. 221; Berz. Jahresb. Bd. XXVI, S. 342. — [4]) Rammelsb. Handb. d. Mineralch. S. 183.

desselben zuführen muss, um seine Temperatur von θ auf $\theta + d\theta$ zu erhöhen, wo $d\theta$ als unendlich klein vorausgesetzt ist, und um diese Temperatur von θ Grad auf θ_1 Grad zu erhöhen, bedarf man der Wärmemenge $m \int\limits_{\theta}^{\theta_1} c\, d\theta$. Es ist hier $c = \frac{d f(\theta)}{d\theta}$ die Wärmemenge, welche die Temperatur der Masseneinheit von θ^0 auf $(\theta + 1)^0$ erhöhen würde, wenn bei dieser Temperaturerhöhung die specifische Wärme dieselbe bliebe, welche sie bei θ^0 ist. Die specifische Wärme der verschiedenen Körper s. d. Art. S. 387).

4. Bei der Erwärmung vieler fester Körper sieht man endlich den Körper in den tropfbarflüssigen Zustand übergehen, man sagt der Körper schmelze (s. Bd. VII, S. 357). Feste und tropfbarflüssige Körper sieht man unter dem Einflusse der Wärme in den gasförmigen Zustand übergehen, verdampfen (s. d. Art. Dampf, Bd. II, 3, S. 343, Sieden, Bd. VII, S. 858).

5. Wird einem starren Körper z. B. Eis, Wärme zugeführt, so steigt zuerst dessen Temperatur bis zu der Temperatur des Schmelzpunktes, hier 0°, dann wird die weiter zutretende Wärme dazu verwendet, das starre Eis in flüssiges Wasser ebenfalls von 0° zu verwandeln. Die hier zugeführte Wärme ist daher wohl daran erkennbar, dass aus Eis Wasser wird, aber nicht erkennbar durch das Thermometer, Eis und Wasser zeigen 0°. Man hat daher die hier vom Eise aufgenommene und im Wasser von 0° enthaltene Wärmemenge die latente (verborgene) Wärme des Wassers, auch die Schmelzwärme oder Flüssigkeitswärme genannt. Ein ähnliches Verhalten findet beim Uebergange in den gasförmigen Zustand statt. Wasser, das bis 100° C. erhitzt ist und siedet, wird durch Zuführung von weiterer Wärme in Dampf von 100° C. verwandelt; die hier zugeführte Wärme ist die latente Wärme des Dampfes (s. Wärme, latente S. 383).

6. Wird ein fester Körper, z. B. ein Metalldraht an einem Ende erwärmt, so bemerkt man, dass die von diesem Ende wegliegenden Theile des Drahtes nach und nach wärmer werden, dass also die Wärme von dem erwärmten Ende des Drahtes nach und nach durch diesen Draht fortgeleitet wird. Dass dieses Leitungsvermögen der Körper für die Wärme bei verschiedenen Körpern verschieden ist, zeigen sehr auffällige Erscheinungen. Ein Holzstab kann an einem Ende brennen und in ganz kurzer Entfernung davon mit der Hand gehalten werden; eine am einen Ende glühende Eisenstange wird auf grosse Entfernungen von diesem Ende so heiss, dass sie nicht ungestraft mit der Hand berührt werden kann. Es findet hier Wärmeleitung in festen und in flüssigen Körpern statt.

7. Wärmeleitung fester Körper. Die frühesten weitergehenden Erfahrungen über die verschiedene Leitungsfähigkeit der Metalle haben Franklin und Ingenhouss erhalten. Der Letzte steckte gleich lange und gleich dicke Drähte verschiedener Metalle in eine Scheibe, überzog die Dräthe mit Wachs und tauchte die unteren Ende in Oel, welches etwa bis zur Siedhitze des Wassers erwärmt war. Die Höhen, bis zu welchen das Wachs in derselben Zeit geschmolzen war, gab das Verhältniss der Leitungsvermögen. Er erhielt auf diese Weise folgende Reihe der Metalle mit den bestleitenden angefangen:

Silber, Kupfer, $\left\{\begin{matrix}\text{Gold}\\ \text{Zinn}\end{matrix}\right\}$, Eisen, Stahl, Blei.

Auf gleiche Weise erhielt Ure die Reihe:

Silber, Kupfer, Messing, $\left\{\begin{matrix}\text{Zinn}\\ \text{Eisen}\end{matrix}\right\}$, Gusseisen, Zink, Blei.

Rumford[1]) hat später das Gesetz untersucht, nach welchem die Fortpflanzung geschieht. Er brachte eine eiserne Stange mit dem einen Ende in kochendes Wasser, mit dem andern in schmelzendes Eis, und beobachtete die Temperaturen der Stange an drei empfindlichen Thermometern, welche er unter sich und von den Enden gleich weit entfernt in drei in die Stange gebohrte Löcher einsenkte, in welche zur bessern Leitung Quecksilber gebracht war. Umfassendere Versuche dieser Art hat Biot angestellt, welche später von Anderen auf eine grössere Zahl von Körpern ausgedehnt wurden.

8. Hat eine Schicht eines Körpers die Temperatur θ, die im Abstande dx von jener liegende die Temperatur $\theta + d\theta$, so kann man annehmen, es gehe die Wärmemenge

$$W = -l\frac{d\theta}{dx} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit jener Schicht. Diese Wärmemenge nennt man den Wärmestrom an dieser Stelle und l das Wärmeleitungsvermögen dieses Körpers.

Ist ein Beharrungszustand eingetreten, so dass die Temperaturen an jeder Stelle constant bleiben, so muss jedem Querschnitte ebensoviel Wärme zugeführt werden, als er in derselben Zeit nach der andern Seite hin abgiebt; ist also der Stab prismatisch, und sind die betrachteten Flächen, durch welche die Wärme strömt, die Querschnitte dieses Stabes rechtwinklig zur Axe des Prismas, so wird alle Wärme, welche in einen Querschnitt eintritt, dem nächstliegenden unverändert zugeführt, wird also an der seitlichen Oberfläche des Stabes weder Wärme zu- noch abgeführt, so muss W constant nach x sein und die Gleichung (1) giebt dann

$$Wx = l(\theta_0 - \theta) \text{ oder } W = \frac{l}{x}(\theta_0 - \theta) \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

wo θ_0 die Temperatur bei $x = 0$ und θ die Temperatur bei x ist. Diese Formel ist ganz analog der Ohm'schen für elektrische Ströme, $\frac{x}{l}$ könnte der Leitungswiderstand auf der Strecke x heissen.

9. Bei Versuchen, welche man zur Bestimmung von l anstellt, wird aber immer zugleich Wärme von der Oberfläche des Stabes aufgenommen oder abgegeben, und hier wird deshalb die Sache etwas verwickelter. Auf der Axe des prismatischen Stabes seien x und $x + dx$ die Abscissen zweier Querschnitte des Stabes in welchen die Temperaturen zur Zeit t gleich θ und $d\theta$ seien; ist dann noch q der Querschnitt des Stabes, so ist die durch den Querschnitt bei x in der Zeit dt fliessende Wärmemenge

$$-lq\frac{d\theta}{dx}dt;$$

[1]) Gilb. Annal. Bd. XVII, S. 222.

die durch den Querschnitt $x + dx$ in derselben Zeit abfliessende Wärmemenge daher

$$- lq \left(\frac{d\theta}{dx} + \frac{d^2\theta}{dx^2}\, dx\right) dt;$$

ist s der Umfang des Querschnittes und T die Temperatur der Umgebung, so giebt die Oberfläche des Elementes des Stabes zwischen den Querschnitten x und $x + dx$ eine Wärmemenge in der Zeit dt ab, welche wir hier gleich setzen mit

$$K\, s dx\, (\theta - T)\, dt \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Addirt man die beiden letzten abfliessenden Wärmemengen und zieht ihre Summe von der ersten der zufliessenden ab, so bleibt die Zunahme der Wärmemenge, welche in dem Elemente von der Länge dx in der betrachteten Zeit dt eintritt. Diese muss aber, wenn c die specifische Wärme des Stabes und $\varDelta$ seine Dichte ist und wenn die Temperatur θ der Schicht bei x in der Zeit dt um $d\theta$ wächst, gleich $\varDelta\, q\, dx\, c\, d\theta$ sein, oder man hat, wenn man mit $dx\, dt$ dividirt:

$$c \varDelta q \frac{d\theta}{dt} = lq \frac{d^2\theta}{dx^2} - Ks\,(\theta - T) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Für die Bestimmung der hier vorkommenden Grössen l und K wartet man den Beharrungszustand ab, bei dem an jeder Stelle die Temperatur unabhängig von der Zeit geworden ist. Hierfür ist

$$0 = lq \frac{d^2\theta}{dx^2} - Ks\,(\theta - T) \text{ oder } \frac{d^2\theta}{dx^2} = \gamma^2\,(\theta - T),$$

wo γ^2 für $\frac{Ks}{lq}$ gesetzt wurde.

Das allgemeine Integral dieser Gleichung ist

$$\theta - T = A e^{\gamma x} + B e^{-\gamma x},$$

wo A und B die Integrationsconstanten und e die Basis der natürlichen Logarithmen ist.

Hat man für drei unter sich gleich weit abstehende Punkte bei

$$x; \quad x + \lambda; \quad x + 2\lambda$$

die Temperaturen θ; θ'; θ'',

so ist ganz abgesehen von den Temperaturen der beiden Enden

$$\begin{aligned}\theta + \theta'' &= A e^{\gamma x}\,(1 + e^{2\gamma\lambda}) + B e^{-\gamma x}\,(1 + e^{-2\gamma\lambda}) \\ &= A e^{\gamma(x+\lambda)}\,(e^{\gamma\lambda} + e^{-\gamma\lambda}) + B e^{-\gamma(x+\lambda)}\,(e^{\gamma\lambda} + e^{-\gamma\lambda}) \\ &= \theta'\,(e^{\gamma\lambda} + e^{-\gamma\lambda}.)\end{aligned}$$

und also

$$e^{\gamma\lambda} + e^{-\gamma\lambda} = \frac{\theta + \theta''}{\theta'} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

was also für mehrere Bestimmungen an demselben Stabe, für ein gleiches λ eine Constante sein muss. Dies dient zunächst zur Bestätigung der in den Ausdrücken (1) und (3) liegenden Annahmen. Setzt man dann $\frac{\theta + \theta''}{\theta'} = c$, so hat man

$$\gamma = \frac{1}{\lambda}\, ln \left(\frac{c}{2} + \sqrt{\frac{c^2}{4} - 1}\right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

woraus man endlich das Verhältniss

$$\frac{l}{K} = \frac{s}{q} \cdot \frac{1}{\gamma^2} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

findet.

10. Biot hat mit einer langen Kupferstange solche Beobachtungen angestellt, woraus in nachstehender Zusammenstellung die beobachteten Temperaturüberschüsse $(\theta - T)$ angegeben sind; dabei betrugen von Nr. 4 bis 8 die Abstände der beobachteten Stellen je 101 Millimeter, von 8 bis 14 dagegen je 202 Millimeter.

Nr.	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
$\theta - T$	80,50	65,75	53,75	43,75	35,50	24,00	15,75	11,00	7,50	5,25	3,75

Diese Werthe geben folgende Werthe für c

	2,042 ; 2,076 ; 2,017	2,142 ; 2,229 ; 2,109 ; 2,167 ; 2,134
Mittel	2,045	2,156

Die Uebereinstimmung der Werthe von c in jeder einzelnen dieser Reihen zeigt die Zulässigkeit der oben gebrauchten Principien. Aus den beiden Werthen von c erhält man, wenn man das Meter als Längeneinheit annimmt, für γ die beiden Werthe 2,11 und 1,84. Combinirt man ebenso die am weitesten auseinander liegenden Beobachtungen 4, 10 und 14, welche für Stellen gelten, die je 808 Millimeter auseinander liegen, so erhält man $c = 5{,}370$ und $\gamma = 2{,}034$, was wahrscheinlich richtiger ist, als einer der beiden obigen Werthe.

11. In dieser von Biot angegebenen Weise haben Despretz und in neuerer Zeit Franz und Wiedemann die Leitungsfähigkeit der Metalle bestimmt. Bei den Versuchen der beiden Letzten wurde das eine Ende der Stange den Dämpfen siedenden Wassers ausgesetzt; die Stange befand sich in einem Glascylinder, welcher wieder in einem Wasserbade von constanter Temperatur lag. Die Temperaturen der verschiedenen Stellen der Stange wurden durch den elektrischen Strom bestimmt, welchen ein an die Stange angedrücktes kleines Thermoelement gab, welches aus einem Eisen- und einem Neusilberdrahte, beide von $0{,}4^{mm}$ Dicke bestand. Damit die Abkühlung der Stangen an der Oberfläche für alle dieselbe sei, oder K für alle Stangen denselben Werth habe, waren diese galvanisch versilbert und blank gehalten. Die Angaben des Thermoelementes wurden direct mit den Angaben eines Quecksilberthermometers verglichen, und dabei gefunden, dass die ersteren mit steigenden Temperaturen etwas schneller wachsen als die letzteren. Nachdem auf diese Weise die Angaben des Thermoelementes corrigirt waren, ergaben die Beobachtungen im lufterfüllten und im luftleeren Raume durch die oben angegebene Rechnung folgende relative Werthe für l, das Leitungsvermögen für Wärme.

Leitungsvermögen	Silber	Kupfer	Gold	Messing		Zink	Zinn
in der Luft	1000	736	532	231	241	190	145
im leeren Raume	1000	748	548	250	230	—	154

Leitungsvermögen	Eisen	Stahl	Blei	Platin	Neusilber	Rose's Metall	Wismuth
in der Luft	119	116	85	84	63	28	18
im leeren Raume	101	103	79	94	73	28	

12. Ob das Leitungsvermögen sich mit der Temperatur ändere, beantworten die genannten Beobachter dahin, dass es scheine als ob das Leitungsvermögen mit zunehmender Temperatur kleiner werde. Endlich machen sie noch darauf aufmerksam, dass das Leitungsvermögen der Metalle für Wärme und für Elektricität nahe die gleichen seien [1]).

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 497 u. Bd. XCV, S. 337.

Zu bemerken ist zu diesen Bestimmungen des Leitungsvermögens, dass die Formeln, nach denen dieses berechnet ist, voraussetzen, dass die Temperatur in einem Querschnitte eines Stabes überall dieselbe sei, was sicher nicht der Fall war, weshalb obige Zahlen nur als Annäherungen zu betrachten sind.

13. Grace Calvert und R. Johnson[1]) haben das Leitungsvermögen der Metalle dadurch bestimmt, dass sie zwei Gefässe von Kautschuk durch Stangen verschiedener Metalle verbanden, welche alle sechs Centimeter lang waren und einen Quadratcentimeter Querschnitt hatten. In das eine Kautschukgefäss wurde Wasser gebracht, dessen Temperatur constant erhalten wurde, während in dem andern kaltes Wasser war, dessen Temperaturerhöhung während einer bestimmten Zeit, gewöhnlich 15 Minuten, beobachtet wurde. War die Temperatur im ersten Gefässe 90° C., so stieg das andere bei einer Verbindung durch Silber in 15 Minuten um 31,9° C., bei Verbindung durch gewalztes Kupfer um 26,95° C. Danach wird die relative Leitungsfähigkeit des Kupfers zu $\frac{26,95}{31,9} \times 1000 = 845$ berechnet, was also bedeutend von der durch Franz und Wiedemann gefundenen Zahl abweicht. Es ist aber diese Berechnungsweise nicht richtig, wie man sich leicht mit Hülfe der Gleichung (3) überzeugt. Man kann aber auch diese Art der Beobachtung nicht zur Berechnung gebrauchen, so lange der Anfangszustand ein so unbestimmter ist wie hier.

14. Hopkins wandte ein ähnliches Verfahren an um die Wärmeleitung von Pulvern und Steinen zu bestimmen. Er bildete aus diesen Cylinder von 3 Zoll Durchmesser und 1 bis 2 Zoll Höhe, brachte diese auf Quecksilber, und bedeckte sie wieder mit einer dünnen Schicht Quecksilber, dessen Temperatur durch ein empfindliches Thermometer bestimmt werden konnte. Der Mantel des Cylinders war mit Watte umgeben. Das unten befindliche Quecksilber wurde auf einer höheren Temperatur θ_0 erhalten; die Temperatur des oberen Quecksilbers erreichte nach einiger Zeit eine constante Temperatur θ_1, welche beobachtet wurde. Jetzt ist der Wärmestrom constant, und gleich

$$q \frac{l}{x} (\theta_0 - \theta_1),$$

wo l das Leitungsvermögen und x die Dicke der durchlaufenen Schicht ist; diese Wärmemenge wird zugleich in der Zeiteinheit von der Oberfläche des oberen Quecksilbers an die Luft abgegeben; ist T die Temperatur der Luft, so ist

$$q \frac{l}{x} (\theta_0 - \theta_1) = Kq (\theta_1 - T),$$

woraus

$$\frac{l}{K} = \frac{x (\theta_1 - T)}{\theta_0 - \theta_1}.$$

Da K für alle diese Versuche dasselbe blieb, so konnte man die Verhältnisse der Leitungsvermögen bestimmen. Hopkins fand die Werthe von $\frac{l}{K}$ für Kreide als trockenes Pulver 0,056, Thon als trockenes Pulver 0,07, Sand als trockenes Pulver 0,15, Oolith 0,37; Marmor

[1]) Philos. Transactions of the Royal Society of London for the year 1858, p. 350.

0,53, Basalt 0,53 bis 0,59, Granit 0,53 bis 1,00, Wallrath 0,086 und Wachs 0,072. Bei Substanzen, welche Wasser absorbiren, nahm die Wärmeleitungsfähigkeit mit dem Wassergehalt zu; sie wuchs bei der Kreide von 0,19 auf 0,30, bei buntem Sandstein von 0,25 auf 0,60. Bei Wachs und Thon wurde eine Zunahme der Leitungsfähigkeit bei höherem Drucke bemerkt, bei Wallrath nicht. Den Einfluss der Discontinuität fand Hopkins ziemlich gering[1]).

15. Die Wärmeleitung in Krystallen hat zuerst Sénarmont untersucht, indem er die Krystallplättchen mit geschmolzenem Wachse überzog, und diesen Plättchen dann Wärme durch das eine Ende eines Drahtes zuführte, dessen anderes Ende erhitzt wurde. Er fand aus der Betrachtung der Figur, welche das rings um das Drathende geschmolzene Wachs darbot, dass die Krystalle des regelmässigen Systemes die Wärme nach allen Richtungen gleich gut leiten, indem jene Figuren Kreise waren. Bei den Krystallen der anderen Systeme zeigten sich aber Ellipsen zum Zeichen, dass diese nach verschiedenen Richtungen verschiedenes Leitungsvermögen haben[2]).

Auch in comprimirten Platten zeigte sich ein ungleiches Leitungsvermögen; das geringere Leitungsvermögen lag in der Richtung der Verdichtung. Die Axen der Wärmeleitungsfähigkeit, die thermischen Axen fallen in dem pyramidalen prismatischen und rhomboëdrischen Systeme mit den Krystallaxen zusammen, in dem schiefprismatischen und doppelt schiefprismatischen aber weder mit den Krystallaxen noch mit den Axen der optischen Elasticität. Angström hat gezeigt, dass diese thermischen Axen beim Gypse ihre Lage mit der Temperatur ändern[3]).

16. Pfaff hat versucht die Leitungsfähigkeit der Krystalle direct zu bestimmen. Er brachte einen Würfel der Krystalle mit einer Seite mit einem Silberplättchen in Berührung, welches durch Wasserdämpfe erhitzt wird, die gegenüberliegende Seite wieder mit einem Silberplättchen, welches anderer Seits die ihm zugeführte Wärme an Wasser abgiebt. Es wurde die Zeit beobachtet, innerhalb der dieses Wasser in seiner Temperatur um 5° C. gestiegen war, und dieser Zeit wurde die Leitungsfähigkeit umgekehrt proportional gesetzt: diese Leitungsfähigkeit wurde nach einen, mit einem Kupferwürfel angestellten Versuch auf die Leitungsfähigkeit des Silbers reducirt, wobei die Leitungsfähigkeit des Kupfers zu 860 angenommen wurde. Die Resultate dieser Versuche sind folgende: Leitungsfähigkeit (Silber = 1000) des Bleiglanzes 246, Schwefelkies 599, Flussspath 443, Kalkspath nach *a* 327, nach *c* 375; Quarz nach *a* 391, nach *c* 503; Turmalin nach *a* 307, nach *c* 334; Schwerspath nach *a* 248, nach *b* 265, nach *c* 228; Adular nach *a* 241, nach *b* 260; nach *c* 298.

Bei diesen Angaben bezeichnet bei den drei hexagonalen Krystallen *a* die Nebenaxen und *c* die Hauptaxe. Beim Schwerspathe ist die Hauy'sche Stellung angenommen, *a* als die kurze, *b* als die lange horizontale Axe. Beim Adular ist *b* senkrecht auf dem blätterigen Bruche, *a* senkrecht auf der stumpfen Kante der Säule *T* und *c* senkrecht auf diesen beiden. Die von Sénarmont angegebenen Verhältnisszahlen

[1]) Philos. Transact. of the R. Soc. of London for the year 1857, p. 805.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 457; T. XXII, p. 210; T. XXIII, p. 257; Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 190; Bd. LXXV, S. 50; Bd. LXXVI, S. 119. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVI, S. 226.

stimmen ziemlich gut mit den aus diesen Zahlen sich ergebenden. Auffallend ist die Grösse des Leitungsvermögens der Krystalle.

Tyndall hat gefunden, dass Holz die Wärme besser in der Richtung der Fasern als nach dem Radius des Stammes leite, und hier besser als tangential an die Jahresringe rechtwinklig auf die Richtung der Fasern.

17. Bei dem Uebergange der Wärme aus einem Körper in einen zweiten den ersten berührenden entsteht die Frage, haben die beiden Körper an der Berührungsstelle dieselbe Temperatur, oder ist eine endliche Temperaturdifferenz für den Uebergang der Wärme nothwendig. Diese Frage haben Fourier[1]), Despretz[2]), Angström[3]) und in neuester Zeit Wiedemann[4]) behandelt. Der Letztere bestimmte den Gang der Temperaturen in zwei an einander gelötheten Stücken zweier verschiedener Metalle, in dem von ihm und Franz gebrauchten Apparate zur Bestimmung der Leitungsfähigkeit, und berechnete daraus die Temperatur, die jedes der Metalle an der Löthstelle hatte. Anfänglich erhielt er hierbei Unterschiede in diesen beiden Temperaturstellen, wenn die Wärme von dem besser leitenden Körper zu dem schlechter leitenden überging, nicht aber bei dem umgekehrten Wärmestrom. Diese Unterschiede erklärt Wiedemann aus der Abkühlung, welche die Berührung der Metallstange durch das Thermoelement erleidet; als er die Beobachtungsmethode dahin abänderte, dass er in dickere Stäbe sehr kleine Löcher einbohrte, diese mit Oel füllte, und die Temperaturen in diesen Löchern durch Berührung des Metalls mit einem nadelförmigen Thermoelemente untersuchte, fand er für die beiden Temperaturen der Stelle, an welcher die eben geschliffenen Metalle zusammengepresst waren, nur noch Unterschiede, welche sehr klein waren, so dass er schliesst, ein Uebergangswiderstand sei innerhalb der Grenzen seiner Beobachtungen nicht nachzuweisen. Berühren sich aber die Metalle nicht vollständig, so war ein Temperaturabfall an der Uebergangsstelle deutlich nachweisbar.

18. Die Bewegung der Wärme im Innern eines Körpers ist, nachdem das Princip, die Gleichung (3), aufgestellt ist, eine Aufgabe der Mathematik. Dieses Princip wird für krystallinische Mittel noch dadurch modificirt werden müssen, dass das Leitungsvermögen l von der Richtung von dx abhängig gemacht wird. Diese Aufgabe ist von französischen Mathematikern vielfältig bearbeitet worden. Die wichtigsten Abhandlungen sind: Fourier, théorie analytique de la chaleur, Paris 1822; Laplace in der Mécan. celeste, Livr. XI; Poisson, théorie mathématique de la chaleur, Paris 1835; Lamé, leçons sur la théorie analytique de la chaleur, Paris 1861. Die drei ersten der genannten Schriftsteller behandeln nur die Fortpflanzung der Wärme in nicht krystallisirten Mitteln; die Fortpflanzung in krystallisirten ist zuerst von Duhamel[5]) zum Gegenstande einer analytischen Untersuchung gemacht worden, Lamé hat diese Untersuchungen weiter fortgesetzt.

Es wird hier genügen dieses angeführt zu haben. Eine Aufgabe, welche für physikalische Untersuchungen von Wichtigkeit ist, und welche auch vielfältig in der Technik vorkommt, muss aber hier noch behandelt werden. Es ist die Wärmeleitung durch die Wand eines Gefässes.

[1]) Pogg. Annal. Bd. XIII, S. 327. — [2]) Ebendas. Bd. XXXXVI, S. 484. — [3]) Ebendas. Bd. LXXXVIII, S. 165. — [4]) Ebendas. Bd. XCV, S. 339. — [5]) Duhamel, Journ. de l'école polytechnique, T. XIII.

Es werde die eine Seite dieser Wand bei $x = a$ auf der constanten Temperatur θ_0 erhalten, welches zugleich die anfängliche Temperatur der Wand sei; die andere Seite, bei $x = 0$ werde nun mit einer Wärmequelle von der constanten Temperatur $\theta_1 + \theta_0$ in Berührung gebracht; die Wärmemenge zu bestimmen, welche in einer bestimmten Zeit durch die Flächeneinheit dieser Wand, diese normal auf der Dicke a genommen, geht.

Ist zur Zeit t die Temperatur bei der Abscisse x gleich $\theta + \theta_0$, so giebt die Gleichung (3)

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{l}{\Delta c}\frac{d^2\theta}{dx^2} = \beta\frac{d^2\theta}{dx^2},$$

wenn man β für $\frac{l}{\Delta c}$ setzt. Das Integral dieser Gleichung, welches zugleich der Bedingung $\theta = 0$ für $x = a$ unabhängig von T entspricht, ist

$$\theta = \Sigma . A \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{a}\, e^{-\beta\left(\frac{\mathfrak{a}\pi}{a}\right)^2 t},$$

worin $\mathfrak{a}$ jede ganze Zahl sein kann.

Endlich wird ein stationärer Zustand eintreten, für welchen die Differentialgleichung

$$0 = \frac{d^2\theta}{dx^2}$$

wird, und also mit Rücksicht auf die beiden Temperaturen $\theta_1 + \theta_0$ für $x = 0$ und θ_0 für $x = a$

$$\theta = \theta_1\frac{a - x}{a}.$$

Damit auch diesem durch das Integral entsprochen wird, setzt man

$$\theta = \theta_1\frac{a-x}{a} - \Sigma A \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{a}\, e^{-\left(\frac{\mathfrak{a}\pi}{a}\right)^2\beta t},$$

was offenbar der gegebenen Differentialgleichung entspricht, und nun hat man noch die Coëfficienten A so zu bestimmen, dass für $t = 0$ auch $\theta = o$ werde, unabhängig von x, also

$$\theta_1\frac{a-x}{a} - \Sigma A \sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{a} = 0.$$

Dieser Gleichung entspricht man aber nach den bekannten Formeln über die Entwickelung in trigonometrischen Reihen durch

$$A = \theta_1 . \frac{2}{\mathfrak{a}\pi},$$

womit endlich

$$\theta = \theta_1\frac{a-x}{a} - \frac{2\,\theta_1}{\pi}\sum\frac{\sin\frac{\mathfrak{a}\pi x}{a}}{\mathfrak{a}}\, e^{-\left(\frac{\mathfrak{a}\pi}{a}\right)^2\beta t}$$

wird.

Die Wärmemenge, welche in der Zeit dt bei $x = a$ durch die Flächeneinheit aus der Wand austritt, ist

$$-\,l\frac{d\theta}{dx}dt$$

für $x = a$. Dies giebt, weil

$$\left(\frac{d\theta}{dx}\right)_a = -\frac{\theta_1}{a} - \frac{2\theta_1}{a}\,\Sigma\,(-1)^{\mathfrak{a}}\,e^{-\left(\frac{\mathfrak{a}\pi}{a}\right)^2\beta t},$$

womit die in der Zeit t ausgetretene Wärmemenge wird

$$W = \frac{l\theta_1}{a}\,t - \frac{2\theta_1 l a}{\pi^2\beta}\left[\Sigma\,(-1)^{\mathfrak{a}}\,\frac{e^{\left(\frac{\mathfrak{a}\pi}{a}\right)^2\beta t}}{\mathfrak{a}^2} + \frac{\pi^2}{12}\right],$$

und dies ist also keineswegs direct proportional mit l, da l auch in β vorkommt. Die vorstehende Rechnung passt auf die Versuche von Pfaff, woraus hervorgeht, dass dessen Bestimmungen nicht genau den Werth von l geben. Ist ein stationärer Zustand eingetreten, so wird $W = \frac{l\theta_1}{a}\,t - \frac{1}{6}\,c\varDelta a\theta_1$, wo das letzte Glied bald gegen das erste verschwindet.

19. In der Technik wird immer nur die Wärmemenge beachtet, welche im Beharrungszustande übergeht. Dort aber hat man gewöhnlich auf beiden Seiten der Wand Flüssigkeiten, welche in Bewegung sind, und welche eine Temperatur haben, die zwischen der mittleren Temperatur der Flüssigkeit und der Temperatur der Wand liegt. Dadurch wird, wenn man von dieser mittleren Temperatur auf der einen Seite der Wand zu dieser übergeht, sich eine Temperaturdifferenz herausstellen. Ist also im Beharrungszustande die Temperatur der Wärmequelle θ, die der Wand an dieser Seite θ_1, an der andern θ_2 und die Temperatur der Flüssigkeit, welcher Wärme zugeführt wird θ^1, so ist die in der Zeiteinheit durch die Wand geführte Wärme

$$W = K\,(\theta - \theta_1) = \frac{l}{a}\,(\theta_1 - \theta_2) = K_1\,(\theta_2 - \theta')$$

wo K und K_1 Coëfficienten sind, welche von der Art der Flüssigkeiten zu beiden Seiten der Wand und dem Zustande ihrer Bewegung abhängen, l das Leitungsvermögen der Wand und a die Dicke derselben.

Eliminirt man aus diesen Gleichungen θ_1 und θ_2, indem man den ersten Werth von W mit $\frac{1}{K}$, den zweiten mit $\frac{a}{l}$ und den dritten mit $-\frac{1}{K_1}$ multiplicirt, und dann alle drei Gleichungen addirt, so erhält man

$$W = \frac{\theta - \theta^1}{\frac{1}{K} + \frac{a}{l} + \frac{1}{K_1}},$$

was man so aussprechen kann: der Wärmestrom ist gleich der Differenz der Temperaturen der beiden Flüssigkeiten dividirt durch den Leitungswiderstand, welcher zusammengesetzt ist aus dem Widerstande des Ueberganges zur Wand, aus dem Leitungswiderstande der Wand und aus dem Widerstande des Ueberganges zur zweiten Flüssigkeit. Ist die Wand ein schlechter Leiter, also $\frac{a}{l}$ sehr gross, so kann man $\frac{1}{K}$ und $\frac{1}{K_1}$ dagegen vernachlässigen, und hat dann

$$W = \frac{(\theta - \theta^1)\,l}{a},$$

was noch gelten wird, wenn K und K_1 sehr gross sind, wie etwa bei einer Wand zwischen stark bewegten Flüssigkeiten. Für diesen Fall

fand Péclet diesen Satz bestätigt. Sind K und K_1 sehr gross, so müssen $\theta - \theta_1$ und $\theta_2 - \theta'$ sehr klein sein, also die Temperaturen der Wand an beiden Seiten nahe die der Flüssigkeiten.

Sind dagegen K und K_1 sehr klein, so wird nahe

$$W = \frac{\theta - \theta'}{\frac{1}{K} + \frac{1}{K_1}}$$

und also der Wärmestrom unabhängig von der Dicke und Leitungsfähigkeit der Wand. Dies soll nach Péclet nahe der Fall sein bei Dampfkesseln.

Ist die eine Seite der Wand mit einer bewegten Flüssigkeit in Berührung, die andere mit ruhender Luft, wie dies bei den Versuchen über die specifische Wärme vorkommt, so wird K für die erste Berührung sehr gross, dagegen K_1 sehr klein. Es wird daher $\theta - \theta_1$ sehr klein und $\theta_2 - \theta'$ sehr gross werden, und wenn noch $\frac{l}{a}$ sehr gross ist, auch $\theta_1 - \theta_2$ sehr klein sein. Die Gefässwand hat daher hier beinahe die Temperatur der bewegten Flüssigkeit, welcher man sie bei jenen Versuchen gleich setzt. Der Wärmestrom wird hier nahe

$$W = K_1 \, (\theta - \theta').$$

Die Werthe von K kann man für den Fall, dass $\frac{a}{l}$ klein ist, aus der Beobchtung des Wärmestromes bestimmen, wenn K und K_1 einander gleich sind, also z. B. durch eine dünne Glaswand zwischen ruhenden Luftschichten, dort hat man

$$W = \frac{K}{2} (\theta - \theta').$$

20. Erwähnt muss hier werden, dass manche Physiker glaubten gefunden zu haben, dass bei schneller Abkühlung des bisher erhitzten Endes einer Metallstange am andern Ende zuerst eine weitere Erwärmung eintrete, welcher dann erst die Abkühlung folge. Dies scheint der Theorie nach folgen zu müssen.

Denken wir uns eine Barre, welche zuerst am einen Ende auf der Temperatur θ_1 erhalten wird, und welche den stationären Zustand noch nicht erreicht hat, so wird die Temperatur an der abgekühlten Stelle noch fortfahren zu wachsen, da ihr von den vorliegenden heisseren Stellen noch mehr Wärme zugeführt wird, als sie abgiebt; dies wird aber bald ein Ende nehmen, weil sich nun von den zwischen ihr und der abgekühlten Stelle liegenden Elementen ein von dieser immer weiter sich ausdehnender Wärmestrom gegen die abgekühlte Stelle herstellen wird. Eine schnellere Erwärmung der betrachteten Stelle durch die Abkühlung der bisher erhitzten Stelle erklärt sich aber hiernach nicht, und nach dem Eintritte des Beharrungszustandes ergiebt sich überhaupt keine Erwärmung mehr. H. Schröder hat dies auch speciell nachgewiesen, indem er ein thermoelektrisches Element an das Ende der Stange brachte, und abwartete bis das Galvanometer einen stationären Stand annahm, die Temperatur des Stangenendes also constant geworden war. Ein plötzliches Abkühlen des andern Endes der Stange, das bisher erhitzt worden war, brachte keine weitere Erwärmung des Thermoelementes hervor [1]).

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 135.

Mousson, welcher dieses Erwärmen, wie vor ihm Andere, bemerkt zu haben glaubt, erklärt es durch die Contraction des abgekühlten Theiles der Stange, welche eine an der Stange hinlaufende contrahirte Welle zur Folge haben muss. Diese vorübergehende Zusammenziehung soll die Erwärmung bewirken [1]).

21. Das Leitungsvermögen flüssiger Körper. Flüssige Körper nehmen die Wärme von ihrer Umgebung auf, die der Wärmequelle zunächst liegenden Theilchen werden zuerst wärmer als die ihnen nächstliegende Flüssigkeit, und werden, da sie durch die Erwärmung weniger dicht wurden, durch die kältere dichtere Flüssigkeit aufwärts getrieben; andere Flüssigkeitstheilchen kommen mit der Wärmequelle, etwa der heissen Wand des Gefässes in Berührung, und so kommt die ganze Masse der Flüssigkeit in Bewegung, welche man zeigen kann, wenn man ein in der Flüssigkeit schwebendes Pulver in diese bringt.

Durch diese Bewegung wird die Wärme schnell in der Flüssigkeit verbreitet, über die Leitung der ruhenden Flüssigkeit erfährt man aber durch ihre Betrachtung nichts oder nur wenig. Man hielt die Flüssigkeiten, ohne diese Bewegung zu beachten, für gute Leiter der Wärme, bis Rumford den Satz aufstellte, die Flüssigkeiten seien absolute Nichtleiter der Wärme und alle Verbreitung der Wärme geschehe in ihnen nur durch die Bewegung der Theilchen der Flüssigkeit [2]).

Er brachte einen in siedendem Wasser erhitzten Cylinder vorsichtig, um Strömungen zu verhindern, bis auf 0,2 Zoll über Eis, ohne dass dieses schmolz. Der Satz von Rumford wurde vielfältig bestritten, wobei man jedoch anerkannte, dass in der Regel der grössere Theil der Verbreitung der Wärme der Bewegung der Flüssigkeit zukomme. Mit Uebergehung der älteren Versuche von Nicholson, Murray, Traill, Thomson und Puvot, welche die Leitungsfähigkeit der Flüssigkeiten nachwiesen, betrachten wir die neueren von Despretz [3]).

Bei seinem zweiten Versuche nahm er einen Cylinder von 405 Millimeter Durchmesser, 1 Meter Höhe und 28 Millimeter Wanddicke, brachte eine Reihe von horizontal liegenden Thermometern an, deren Kugeln in der Axe des Cylinders lagen; eine zweite, deren Kugeln nur 5 Millimeter von der Wand, und endlich eine dritte Reihe, deren Kugeln in der Wand selbst, die Löcher mit Wachs verstopft, lagen. Die äusseren Thermometer waren angebracht, um den Einfluss der Leitung durch die Wand beurtheilen zu können. Der Cylinder wurde mit Wasser gefüllt, und mit der Oberfläche dieses Wassers der Boden eines kupfernen Gefässes in Berührung gebracht, in welchem Wasser in der Temperatur der Siedehitze erhalten wurde. Folgendes sind die Resultate, welche nach 60 Stunden erhalten wurden, während welcher Zeit die untersten 6 Thermometer ihren Stand nicht geändert hatten, was nicht bei den oberen 6 der Fall war.

[1]) Pogg. Annal. Bd. XLIII, S. 410, auch: Mousson, die Physik auf Grundlage der Erfahrung, Zürich 1860, 2. Abtheil. S. 153. — [2]) Philosoph. Transact. for 1792, Part I, p. 48; Experimental essays. Ess. VII, London 1797. — [3]) Annal. de chim. et de phys. T. LXXI, p. 205; Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 340.

Abstand von der Wärmequelle.	Stand der Thermometer				
	im Centrum.	Differenzen gegen d. äussere Temperatur.	Quotienten.	5mm von der Wand.	in der Wand.
91mm	42,46°	29,21	1,42		
136	33,82	20,57	1,39	33,45	25,52
181	28,03	14,78	1,43	—	—
226	23,60	10,35	1,43	23,20	19,45
271	20,47	7,22	1,44	—	—
316	18,22	5,03		17,66	16,28

Zuerst sieht man aus dem Stande der äusseren Thermometer, dass hier von einer Zuführung der Wärme durch die Wand keine Rede sein kann, da diese immer kälter war, als das Wasser in gleicher Höhe. Es ist also durch diesen Versuch die Leitungsfähigkeit des Wassers unfehlbar festgestellt und gezeigt, dass diese sehr klein ist. Zugleich sieht man, dass die Ueberschüsse der Temperaturen gegen die der Umgebung hier sehr nahe eine geometrische Reihe bilden, während die Abstände der Thermometer unter einander gleich sind, 45 Millimeter. Despretz schliesst daraus, dass die Fortleitung der Wärme in einer Flüssigkeit nach demselben Gesetze geschehe, welches für die Metalle gilt. Die Herbeiziehung der Formeln für eine Metallstange scheint aber nicht ganz gerechtfertigt.

Dass das Quecksilber weit besser leite als Wasser, hat schon Traill gezeigt [1]). Frankenheim hat mitgetheilt, dass es zu den bestleitenden Metallen gehöre.

22. **Wärmeleitung durch Gase.** Untersucht man die Wärmeleitung der Gase in ähnlicher Weise, wie dies für tropfbare Flüssigkeiten geschehen ist, so bemerkt man auch hier eine Zunahme der Temperatur entfernt von der Wärmequelle. Diese Zunahme rührt aber hier, wie wohl auch theilweise bei den Flüssigkeiten, durch eine directe Strahlung von der Wärmequelle, und nur zum Theil durch Wärme, welche nach und nach die Schichten erwärmend von einer zur andern geht, wie man sich leicht überzeugt, wenn man die Thermometer durch Schirme gegen die Strahlung schützt. Genauere Beobachtungen über die Leitung der Gase sind erst in der neuesten Zeit von Magnus angestellt worden [2]). Er beobachtete ein mit seiner Scala horizontal liegendes Thermometer, dessen Kugel 35 Millimeter unter der Wärmequelle in einem Glasgefässe von 56 Mm. Weite und 160 Mm. Höhe angebracht war, und das bei den verschiedenen Versuchen mit den verschiedenen Gasen angefüllt oder auch luftleer gemacht werden konnte. Als Wärmequelle diente kochendes Wasser, das in einem auf dem ersten aufgeschmolzenen Glasgefässe von demselben Durchmesser enthalten war, und durch eingeleitete Dämpfe im Kochen erhalten wurde. Der Gasbehälter mit dem Thermometer war in eine weitere Hülle gebracht, welche von einer Wasserschicht von 30 Mm. Dicke umgeben war. Die Temperatur in dieser Hülle wurde auf 15° C. erhalten. Die Kugel des Thermometers in dem Gase war durch einen Schirm vor direc-

[1]) Nicholson's Journ. T. XII, p. 137; Gehlert's phys. Wörterb. neue Bearb. Bd. X, S. 522. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CXII, S. 497.

ter Strahlung von der Wärmequelle aus geschützt. Dieser Schirm war anfänglich aus Kork, wurde aber später mit einem Schirme aus dünnem versilberten Kupferbleche vertauscht. Je nach der Gasart erlangte das Thermometer nach 20 bis 40 Minuten von der Zeit an, wo das warme Wasser in das obere Gefäss gebracht und die Dämpfe eingeleitet wurden, das Maximum seiner Temperatur, welches dasselbe dann unverändert beibehielt. Für dasselbe Gas unter demselben Drucke war die Zeit des Eintrittes dieses Maximums, und dieses selbst immer die nämliche. Die Temperatur, welche hierbei das Thermometer annahm, hing theils von der Strahlung, theils von der Wärmeleitung ab. Bei der Dauer eines Versuches wurden der Schirm und die Wände des Gefässes warm, und beide theilten dem Thermometer wieder Wärme durch Strahlung und Leitung mit. Die Temperatur, welche das Thermometer endlich annahm, war also eine complicirte Function der Leitung und Strahlung, weshalb sie weder das eine noch das andere direct angiebt. Diese Temperaturen standen bei den verschiedenen Gasen, diese unter dem Drucke einer Atmosphäre genommen, in folgenden Verhältnissen, wenn der Korkschirm gebraucht wurde:

Leerer Raum . . .	100	Stickoxydul	75,2
Atmosphärische Luft .	82,0	Grubengas	80,3
Sauerstoff	82,0	Oelbildendes Gas . .	76,9
Wasserstoff	111,1	Ammoniak	69,2
Kohlensäure	70,0	Cyan	75,2
Kohlenoxydgas . . .	81,2	Schweflichte Säure . .	66,6

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass jedenfalls bei dem Wasserstoffgase eine Leitung durch das Gas von Schicht zu Schicht wie bei den Metallen stattfindet; in ihm ist die Endtemperatur um so höher, je dichter das Gas ist. Die anderen Gase setzen der Verbreitung der Wärme ein Hinderniss entgegen, und wenn bei ihnen eine eigentliche Leitung der Wärme vorhanden ist, so ist sie kleiner als das Hinderniss, welche sie der Strahlung entgegensetzen. Um jeden Einfluss der Strömung des Gases zu umgehen, wurden in das gebrauchte Gefäss Federn, Eiderdaunen oder Baumwolle gebracht; je dichter diese lockere Substanz angewandt wurde, desto höher stieg die Temperatur. Auch hier zeigte sich, dass, wenn Wasserstoff statt der atmosphärischen Luft zwischen die lockere Substanz gebracht wurde, das Thermometer bedeutend höher stieg, z. B. bei loser Baumwolle und atmosphärischer Luft auf 7,2° C., bei Wasserstoff auf 11,0° C., luftleer auf 7,0° C.

Die Verbreitung der Wärme in der Luft geschieht in der Regel neben der Leitung und Absorption der strahlenden Wärme hauptsächlich durch die Bewegung, welche in ungleich erwärmter Luft entstehen muss, und diese ist es besonders, welche die Temperaturen in der Atmosphäre auszugleichen sucht (s. Atmosphäre 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 416).

Dass das Leitungsvermögen des Wasserstoffgases bedeutend grösser sei als das der Luft, haben schon Favre und Silbermann aus ihren Versuchen über die Wärme, welche bei der Zusammendrückung der Gase frei wird, geschlossen. Während sie an einem Brequet'schen Thermometer bei einer Compression von 1 auf 2 Atmosphären, bei atmosphärischer Luft eine Temperaturerhöhung um 13,2° C. erhielten, bei einer Ausdehnung aber 12,8°, waren diese Zahlen bei Wasserstoffgas 18,5 und 13,7. Die Differenz der Zahlen für Compression und Abkühlung schreiben sie der Leitungsfähigkeit der Gase zu, wonach

also diese bei Wasserstoff viel grösser als bei atmosphärischer Luft wäre. Die Gase ständen hiernach in folgender Reihe der Leitungsfähigkeiten: Wasserstoff, Luft, Sauerstoff, Kohlenoxydgas, Sickstoffoxydul, Kohlensäure. Dieselbe Reihe geben die Beobachtungen von Magnus.

23. Ausstrahlen und Absorbiren von Wärme. Die Wärme tritt aus einem Körper aus nicht nur, indem sie zu dem den Körper umgebenden Mittel übertritt und hier von Schicht zu Schicht übergeht, wobei immer die zuerst erreichte wärmer wird als die später folgende, wie dies bei der Wärmeleitung der Fall ist, sondern auch durch Strahlung, welche wenigstens theilweise manche Körper durchdringt, ohne sie zu erwärmen, und welche auch durch den sogenannten leeren Raum fortgeht. Für das letzte ist ein unmittelbarer Beweis die Wärme, welche uns die Sonne bringt, die Abkühlung eines erhitzten Thermometers, das in dem leeren Raume einer Luftpumpe aufgehängt ist. Ein Thermometer, welches von der Sonne bestrahlt wird, erhitzt sich weit über die Temperatur der dasselbe umgebenden Luft, wie man sich überzeugt, wenn man das zuvor ruhig hängende bestrahlte Thermometer rasch in der Luft bewegt; es sinkt, indem es durch die vielfache Berührung mit immer anderen Lufttheilchen die Temperatur dieser annimmt. Es ist eine bekannte Thatsache, dass trockene Erde, Steine durch das Bescheinen der Sonne sehr heiss werden. H. Davy zeigte, dass man ein Thermometer weit über 0° C. durch eine Eisplatte hindurch mittelst Strahlung erwärmen könne. Man hat diese Strahlung, sofern sie erwärmend auf feste und flüssige Körper einwirkt, strahlende Wärme genannt (s. d. Art.), und hat für sie alle Erscheinungen gerade so gefunden, wie man sie schon früher für das Licht aufgefunden hatte. Es ist also ohne Zweifel diese strahlende Wärme nichts anderes als eine Wellenbewegung des alles erfüllenden Aethers, und also das Ausstrahlen der Wärme eines Körpers nichts anderes als das Hervorrufen einer solchen Wellenbewegung in dem den Körper umgebenden Aether, was natürlich mit einem Aufwande an Arbeit oder mit einem Verluste an lebendiger Kraft in dem ausstrahlenden Körper verbunden sein muss, und darin muss also die Abkühlung des Körpers bestehen.

Trifft umgekehrt strahlende Wärme einen Körper, so sehen wir diesen langsam, von Schicht zu Schicht warm werden; es wird die lebendige Kraft des schwingenden Aethers dem Körper mitgetheilt, und zwar da dies nur sehr langsam von einem merkbaren Erfolge begleitet ist, nicht nur dem Aether in dem Körper, sondern auch den gravitirenden Theilen desselben, welche als sehr viel massiger als der Aether nur sehr langsam in Bewegung kommen, oder der Körper wird nur sehr langsam warm. Man sagt in diesem Falle, die strahlende Wärme werde von dem Körper absorbirt. Diese theoretischen Andeutungen mögen hier dazu dienen, eine Anschauung vom Unterschiede der Strahlung und der Wärmeleitung zu geben, welch letztere in der Uebertragung der Bewegungen der gravitirenden Atome von Schicht zu Scicht bestehen wird.

24. Zur Vergleichung des Ausstrahlungsvermögens eines Körpers durch verschiedene Oberflächen hat man Blechwürfel angewandt, deren Seiten man verschiedene Beschaffenheit gab; die Blechwürfel wurden mit heissem Wasser gefüllt. Leslie, welcher diesen Würfel zuerst gebrauchte, stellte den Seiten desselben sein Differentialthermometer entgegen, und beobachtete dessen Erwärmung; Melloni liess dagegen

das eine Ende der Thermosäule von den Seiten des Blechwürfels bestrahlen, und mass die Grösse des durch die Erwärmung der Thermosäule hervorgerufenen Stromes. Leslie giebt das Ausstrahlungsvermögen für Lampenschwarz = 100, Schreibpapier 98, Harz 96, Siegellack 95, Kronglas 90, Tusch 88, Eis 85, Mennig 80, Marienglas 80, Reissblei 75, rauhes Blei 45, Quecksilber 20, blankes Blei 19, polirtes Eisen 15, Zinn, Gold, Silber, Kupfer 12. Melloni's Angaben sind: Kienruss 100, Bleiweiss 100, Hausenblase 85, Gummilack 72, Metallfläche 12.

Schon vor Leslie hatte Rumford gezeigt, dass metallene Flächen weniger Wärme ausstrahlen, als solche mit dünnem Zeuge bekleidet. Von seinen Erfahrungen ist noch heute Folgendes bemerkenswerth. Ein Gefäss mit blanker Metallfläche, welche später mit einer, zwei, vier und endlich mit acht Lagen Firniss überzogen wurde, erkaltete um gleich viel Grade der Reihe nach in 45 Minuten, 31′; 25,25′; 20,75′ und 24′. Der Ueberzug mit dem schlechtern Leiter beschleunigte also die Abkühlung dadurch, dass er das Ausstrahlungsvermögen der Oberfläche vergrösserte, bis endlich bei einer grösseren Dicke dieses Ueberzuges die schlechte Leitungsfähigkeit desselben wieder eine Verzögerung der Abkühlung hervorbrachte. Zugleich geht aber aus diesen Beobachtungen hervor, dass bei solchen Firnissschichten die Ausstrahlung nicht nur von der Oberfläche, sondern auch aus dem Innern stattfindet, da ohne das eine zweifache Schicht nicht eine grössere Abkühlung zur Folge haben könnte, als eine einfache. Aehnliche Resultate wie Rumford erhielten Despretz und Knoblauch. Nur bei Metallen scheint die ausstrahlende Schicht unendlich dünn zu sein; die dünnste Versilberung oder Vergoldung giebt dieselbe Ausstrahlung wie eine etwas dickere Schicht.

Wird die Oberfläche eines Körpers geritzt, so wird dadurch, wie Melloni gezeigt und Knoblauch bestätigt hat, das Ausstrahlungsvermögen erhöht, wenn wie bei einer zuvor gehämmerten und polirten Silberplatte durch das Ritzen weichere Theile des Körpers aufgedeckt werden; dagegen vermindert sich das Ausstrahlungsvermögen, wenn durch das Ritzen dichtere Theile blossgelegt werden, wie dies bei einer gegossenen und geritzten Silberplatte der Fall war. Bei Agat, Elfenbein, Marmor, bei welchen durch das Ritzen der Oberfläche keine Aenderung in der Härte oder Elasticität des Körpers eintritt, zeigt sich auch keine Aenderung des Ausstrahlungsvermögens [1]).

Aus den Untersuchungen von Knoblauch scheint noch hervorzugehen, dass das Ausstrahlungsvermögen eines Körpers unabhängig ist von der Wärmequelle, welche diesen Körper durch Strahlung erwärmt.

25. Die Erwärmung eines Körpers durch Strahlung geschieht um so schneller, je grösser das Ausstrahlungsvermögen des Körpers ist, oder alles was das Ausstrahlungsvermögen eines Körpers vermehrt, vergrössert auch sein Absorptionsvermögen. Ein Versuch von Dulong führte zu der Annahme, dass das Absorptionsvermögen und das Ausstrahlungsvermögen desselben Körpers gleich gross seien. Er brachte ein kleines kugelförmiges Gefäss, das heisses Wasser und ein Thermometer enthielt, in die Mitte einer grossen hohlen Kugel, aus welcher die Luft ausgepumpt wurde, und die in einem grossen Wasser-

[1]) Die Literatur ist angegeben in Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 337.

gefässe stehend auf constanter Temperatur erhalten wurde. Die kleine Kugel strahlte ihre Wärme gegen die Wand der grossen Kugel und kühlte sich dadurch ab. Die Beobachtung des in der kleinen Kugel stehenden Thermometers nach je zwei Minuten gab den Gang des Erkaltens. Bei einem zweiten Versuche wurde das Wasser des grossen Gefässes auf die Temperatur gebracht, welche beim ersten Versuche das Wasser in der kleinen Kugel hatte, und das Wasser in der kleinen Kugel auf die Temperatur des Wassers im grossen Gefässe bei dem ersten Versuche. Nun strahlte die grosse Kugel Wärme gegen die kleine Kugel, diese absorbirte die zugebrachte Wärme und man beobachtete den Gang des Erwärmens, der derselbe war wie oben der des Erkaltens.

Die neueren Versuche von Baden Powell, Melloni, Knoblauch zeigen aber, dass ein und derselbe Körper von Wärmestrahlen von verschiedenen Quellen, welche direct gleiche Wirkungen auf ein berusstes Thermoskop ausüben, ungleichmässig erwärmt wird, so dass also eine Gleichheit zwischen Absorptions- und Ausstrahlungsvermögen nicht stattfindet. Knoblauch überzog eine Metallscheibe auf einer Seite mit Carmin auf der andern mit Russ, und setzte sie unmittelbar vor der Thermosäule dergestalt den Strahlen einer Argand'schen Lampe aus, dass die Carminfläche der Lampe, die Russseite der Thermosäule zugewandt war. Hier brachte die eigene Erwärmung dieser Platte mittelst ihrer Ausstrahlung durch Russ eine Ablenkung von 9,5° am Multiplicator hervor, wenn die Argand'sche Lampe vor Einsetzung des Schirmes eine Ablenkung von 35° gegeben hatte. Unter denselben Umständen erhielt Knoblauch aber eine Ablenkung von 10,87°, wenn er statt der Argand'schen Lampe einen dunkeln erhitzten Metallcylinder gegen die Carminfläche strahlen liess, dessen directe Bestrahlung der Thermosäule auch eine Ablenkung von 35° gab. Die Carminfläche wurde also durch die dunkle Wärmequelle stärker erwärmt, als durch die Argand'sche Lampe bei gleicher Intensität beider Strahlungen, oder die Strahlen der ersten Art sind mehr geeignet den Carmin in Wärmebewegung zu setzen als die der letzten. Bei Metallplatten zeigte sich dieser Unterschied nicht; wohl aber wenn diese mit Firniss, schwarzem Lack oder Bleiweiss überzogen waren, wobei sich zugleich zeigte, dass bis zu einer gewissen Dicke die Erwärmung mit dieser Dicke zunahm, wie das bei der Ausstrahlung auch der Fall ist [1]).

26. Das Erkalten eines Körpers. Die ersten Betrachtungen über das Erkalten eines Körpers, welcher der Berührung mit einem kälteren Körper ausgesetzt ist, finden sich bei Newton [2]). Dieser grosse Physiker nimmt an, der Körper verliere in jedem Augenblicke eine Wärmemenge, welche dem Ueberschusse seiner Temperatur über die der Umgebung proportional ist; ein Satz, welcher jetzt das Newton'sche Abkühlungsgesetz heisst. Kraft und nach ihm Richmann [3]) versuchten dieses Gesetz durch directe Beobachtung der Abkühlung von Flüssigkeiten zu erproben. Bei Temperaturdifferenzen, welche 40 bis 50 Grade nicht überschritten, zeigte sich auch hinreichende Uebereinstimmung zwischen den Erscheinungen und den Folgerungen aus dem Newton'schen Abkühlungsgesetze. Martine und nach ihm be-

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 230. — [2]) Opuscula T. II, p. 423. — [3]) Novi Comment. Acad. Petersb. T. I, p. 195.

sonders Erxleben[1]) zeigten, dass die Wärmeabgabe bei grösseren Temperaturdifferenzen viel schneller erfolge als das Newton'sche Gesetz angebe. Gleichwohl nahmen spätere Physiker, wie Leslie, dieses Gesetz unbedingt an. Dalton fand ebenfalls die Abkühlung grösser als sie nach dem Richmann'schen Gesetze sich ergiebt, sucht aber dieses Gesetz durch die Annahme eines besonderen thermometrischen Maassstabes zu halten. Eine spätere Arbeit von Laroche zeigt gleichfalls die Ungenauigkeit des Newton'schen oder Richmann'schen Gesetzes für die Abkühlung durch Strahlung, ohne jedoch ein neues Gesetz dem ersteren zu substituiren.

27. Eine sorgfältige Untersuchung der hier vorkommenden Fragen unternahmen Dulong und Petit[2]). Die Abkühlung eines Körpers geschieht durch Strahlung und durch Mittheilung der Wärme an die Umgebung. Dulong und Petit suchten diese beiden Ursachen zu trennen, indem sie die Abkühlung zuerst im leeren Raume betrachteten, wo nur Strahlung vorhanden ist. Um von der inneren Leitungsfähigkeit des Körpers möglichst unabhängig zu sein, nahmen sie als Körper, deren Abkühlung beobachtet wurde, Thermometer, und untersuchten zuerst, welchen Einfluss die Masse der Flüssigkeit in diesem, deren Art, die Form und Art des Gefässes des Thermometers auf den Gang der Abkühlung haben.

Die hierbei angestellten Beobachtungen, wie auch die späteren wurden in folgender Weise zusammengestellt. Hat man z. B. von Minute zu Minute die Temperaturen $A, B, C \ldots$ beobachtet, so musste nach dem Newton'schen Gesetze sein $A = Am$; $C = Am^2 \ldots\ldots T = Am^t$, wo m eine Constante für einen und denselben Körper ist. Diesem entsprechen die Beobachtungen nicht. Man kann aber immer eine Anzahl der beobachteten Temperaturen θ durch die Formel $\theta = A\, m^{\alpha t + \beta t^2}$ vereinigen, wenn man m, α und β ihnen entsprechend bestimmt. Aus diesen Formeln wurde dann die Abkühlungsgeschwindigkeit $\frac{d\theta}{dt} = (l n m)\, \theta\, (\alpha + 2\beta t)$ für Temperaturen berechnet, welche innerhalb der in dieser Formel vereinigten Temperaturen lagen.

28. Zuerst wurde die Abkühlung von drei Quecksilberthermometern in der Luft beobachtet, das erste A hatte eine Kugel von ungefähr 2 Centimetern Durchmesser, das zweite B von 4 und das dritte C von 7 Centimetern Durchmesser. Man erhielt auf die obige Weise berechnet:

Ueberschuss der Temperatur über die der Luft.	Geschwindigkeit der Abkühlung des Thermometers.		
	A	B	C
100° C.	18,92°	8,97°	5,00°
80	14,00	6,60	3,67
60	9,58	4,56	2,52
40	5,93	2,80	1,56
20	2,75	1,30	0,73

Diese Tafel zeigt zunächst, dass das Newton'sche Abkühlungs-

[1]) Novi Comment. Soc. Gotting. T. VIII, p. 74.
[2]) Annal. de chim. et de phys. T. VII, p. 225.

gesetz nicht richtig ist. Danach müssten die Abkühlungsgeschwindigkeiten proportional den Temperaturüberschüssen sein.

Die Verhältnisse der Zahlen der Reihe A und der Zahlen der Reihe B sind der Reihe nach 2,11; 2,12; 2,10; 2,12; 2,11 und das Verhältniss $\frac{B}{C}$ ebenso 3,78; 3,81; 3,80; 3,80; 3,77.

Diese Zahlen zeigen durch ihre beinahe vollkommene Uebereinstimmung, dass das Gesetz der Abkühlung für alle drei Thermometer dasselbe ist. Man kann daraus schliessen, dass das Gesetz der Abkühlung, wie man es für ein Quecksilberthermometer beobachtet unabhängig von dessen Grösse ist, und dass dieses Gesetz also auch für ein Element eines Körpers gelten wird. Nach diesen Zahlen ist die Abkühlungsgeschwindigkeit nahe umgekehrt dem Durchmesser der Thermometerkugeln.

29. Nach diesem wurde das Verhalten von Quecksilber, Wasser, absolutem Alkohol und concentrirter Schwefelsäure untersucht. Alle diese Flüssigkeiten waren in Glas eingeschlossen, und ihre Temperatur wurde durch ein in sie getauchtes Quecksilberthermometer bestimmt.

Temperaturüberschuss.	Abkühlungsgeschwindigkeit				Verhälnisse der Abkühlungsgeschwindigkeit. Quecksilber		
	Quecksilber.	Wasser.	Alkohol.	Schwefelsäure.	Wasser.	Alkohol.	Schwefelsäure.
60°	3,03°	1,39	—	1,97	0,458	—	0,650
50	2,47	1,13	—	1,59	0,452	—	0,649
40	1,89	0,85	1,50	1,22	0,450	0,798	0,646
30	1,30	0,62	1,09	0,89	0,456	0,801	0,654
20	0,87	—	0,69	—	—	0,794	—

Die Verhältnisszahlen zeigen, dass auch hier dasselbe Gesetz der Abkühlung gilt, da die kleinen Differenzen den Beobachtungsfehlern zugeschrieben werden können. Die hier verglichenen Flüssigkeiten sind so verschieden in ihrer Dichte und ihrer Beweglichkeit, dass man daraus schliessen kann, dass dasselbe Gesetz für jedes Körperelement gilt.

30. Es blieb noch übrig den Einfluss des Gefässes zu untersuchen. Bei zwei Kugeln, die eine von Glas, die andere von Weissblech, beide mit Wasser gefüllt, erhielt man für die Temperaturüberschüsse

60° 50° 40° 30° 20°

die Verhältnisse der Abkühlungsgeschwindigkeiten

1,54 1,55 1,57 1,63 1,76

Diese Zahlen wachsen, wenn die Temperaturüberschüsse abnehmen, und zeigen, dass die Abkühlung in dem Gefässe von Weissblech sich schneller ändert als in dem Glasgefässe.

Die letzte der vorläufigen Untersuchungen betraf die Form des Gefässes; die Versuche ergaben, dass das Gesetz der Abkühlung für verschiedenartige Gefässe dasselbe ist, und dass die Abkühlungsgeschwindigkeiten noch nahe proportional der Grösse der Oberfläche sind, was ohne Zweifel genau richtig sein wird.

31. Diese vorläufigen Versuche haben also gezeigt, dass das Gesetz der Abkühlung einer flüssigen Masse veränderlich ist mit der Art

der Oberfläche, aber unabhängig von der Art der Flüssigkeit, der Form und der Grösse des Gefässes.

Die Beobachtungen, welche dieses Gesetz feststellen sollten, wurden mit zwei sorgfältig construirten Quecksilberthermometern angestellt, von welchen das eine ein Gefäss von ungefähr 6 Centimetern Durchmesser hatte, das andere von 2. Das erste diente zu Beobachtungen bei hohen, das zweite für niedere Temperaturen. Die Beobachtungen mit dem einen konnten auf die mit dem andern erhaltenen reducirt werden, wenn man die Abkühlungsgeschwindigkeiten beider für denselben Temperaturüberschuss beobachtet hatte, bei derselben Temperatur. Das Verhältniss dieser Zahlen musste dann für alle Temperaturüberschüsse dasselbe sein.

Diese Thermometer wurden beim Gebrauche in einen Ballon von ungefähr 300 Millimeter Durchmesser aus sehr dünnem Kupfer eingesetzt, dessen innere Wand mit Kienruss geschwärzt war. Der Ballon befand sich in einer grossen Kufe mit Wasser, dessen Temperatur durch am Boden eingeleiteten Dampf auf einer bestimmten Höhe erhalten wurde. Der Ballon war nach oben durch eine aufgeschliffene starke Glasplatte geschlossen, welche in ihrer Mitte mit Hülfe eines Korkes das Thermometer trug. Die Theilung des Thermometers fing unmittelbar über diesem Korke an, und die Kugel befand sich in der Mitte des Ballons und war mit dem ausserhalb des Ballons befindlichen Stiele des Thermometers durch eine Röhre von sehr engem Kaliber verbunden. Ueber den Stiel des Thermometers war ein Glascylinder gestellt, welcher an seinem oberen Ende mit einer Luftpumpe durch ein Bleirohr verbunden war, und sich unten an die Glasplatte luftdicht anschloss. Diese hatte in der Nähe ihrer Mitte zwei Oeffnungen, durch welche eine Verbindung zwischen diesem Cylinder und dem Inneren des Ballons hergestellt war.

Die Versuche wurden in folgender Weise angestellt. Nachdem das Wasser in der Kufe auf die gewünschte Temperatur gebracht war, und das Thermometer befestigt in der Glasplatte bis nahe zum Siedepunkt des Quecksilbers erhitzt war, wobei die Glasplatte durch vorgesetzte Schirme geschützt wurde, brachte man dasselbe rasch in den Ballon, den Cylinder darüber, und verkittete die Fugen, während ein Gehülfe die Luft auspumpte. Es wurde die Pressung der übriggebliebenen Luft gemessen, und diese durch Schliessung eines Hahnes abgeschlossen; sollte die Abkühlung in der Luft erfolgen, so liess man diese durch ein Trockenrohr eintreten; bei der Beobachtung der Abkühlung in einem Gase wurde dieses nach der Entleerung in den Ballon gelassen, dann noch einmal ausgepumpt, und nun eine neue Portion Gas eingelassen, so dass diesem nur noch sehr wenig atmosphärische Luft beigemengt war. Die Zeiten wurden mit einer Secundenuhr beobachtet. Die gefundenen Temperaturen wurden wegen der niederern Temperatur des Stieles des Thermometers corrigirt, und auf die des Luftthermometers reducirt. Die mit den so erhaltenen Zahlen, wie oben angegeben, berechneten Abkühlungsgeschwindigkeiten wurden noch einer kleinen Correction unterzogen, welche dadurch bedingt war, dass beim Sinken des Thermometers immer kleine Quantitäten kalten Quecksilbers aus dem Stiele in die Kugel herabkommen.

Die Versuche wurden zuerst mit der nackten Thermometerkugel angestellt und dann grösstentheils wiederholt, nachdem die Kugel mit

einem sehr dünnen Silberblatte überzogen war, um so den Einfluss der verschiedenen Oberflächen zu erkennen.

32. Die Abkühlung im leeren Raum. Die Beobachtungen über die Abkühlung im leeren Raume mussten, in der angegebenen Weise berechnet, noch wegen des Einflusses des Restes Luft im Ballon corrigirt werden. Der Druck dieser Luft stieg in den meisten Fällen nicht auf 2 Millimeter. Beobachtet man die Abkühlungsgeschwindigkeiten in Luft von verschiedener Dichte und im leeren Raume für sonst gleiche Umstände, und zieht diese von einander ab, so hat man die Wärmemenge, welche die Luft dem beobachteten Körper entzieht; und diese wird man ziemlich genau erhalten, auch wenn die letzte Beobachtung nur in einem sehr luftverdünnten Raume angestellt wurde. Dulong und Petit fanden auf diese Weise ein einfaches Gesetz, welches angiebt, wie diese Wärmemenge von der Dichte der Luft abhängt, und berechneten danach die oben angeführte Correction. Folgendes sind die für den luftleeren Raum erhaltenen Resultate der Beobachtungen mit der nackten Kugel.

Ueberschuss der Temperatur.	Abkühlungsgeschwindigkeiten bei einer Temperatur der Hülle von				
	0^0	20^0	40^0	60^0	80^0
240^0	$10{,}69^0$	$12{,}40^0$	$14{,}35^0$	—	—
220	8,81	10,41	11,98	—	—
200	7,40	8,58	10,01	$11{,}64^0$	$13{,}45^0$
180	6,10	7,04	8,20	9,55	11,05
160	4,89	5,67	6,61	7,68	8,95
140	3,88	4,57	5,32	6,14	7,19
120	3,02	3,56	4,15	4,84	5,64
100	2,30	2,74	3,16	3,68	4,29
80	1,74	1,99	2,30	2,73	3,18
60	—	1,40	1,62	1,88	2,17

33. Berechnet man aus diesen Abkühlungsgeschwindigkeiten ihre Verhältnisse für denselben Temperaturüberschuss, aber für Temperaturen der Hülle, welche um 20^0 differiren, so erhält man aus der ganzen Tafel für diese Verhältnisse Zahlen, welche ohne Regelmässigkeit zwischen 1,15 und 1,18 liegen, so dass man daraus schliessen muss, dass dieses Verhältniss constant ist, dass also für eine Temperatur θ_0 der Hülle, die Abkühlungsgeschwindigkeit $m\,a^{\theta_0}$ sei, wo a eine Constante ist, und m sich ändert, wenn der Temperaturüberschuss des Körpers über die Hülle ein anderer wird. Die Zahl a ist dabei $\sqrt[20]{1{,}165} = 1{,}0077 = e^{0{,}00767}$, wo 1,165 das Mittel aus den obigen Verhältnisszahlen ist.

Die Abkühlung des Thermometers geschieht dadurch, dass dieses Wärme ausstrahlt, während es zugleich Wärme von der Hülle zurück empfängt. Ein solches Thermometer in den unendlichen leeren Raum gebracht, würde Wärme abgeben, deren Menge nur von der Temperatur des Thermometers abhängen konnte. Ist diese θ, so würde die Abkühlungsgeschwindigkeit eine Function von $\theta = F_\theta$. Ebenso ist die Abkühlungsgeschwindigkeit der Hülle eine Function ihrer Temperatur allein, wenn sie von keiner Seite Wärme erhält, und also auch die

Wärmemenge, welche sie dem Thermometer zuführt in der Zeit dt etwa $= f_{\theta_0}\, dt$. Dadurch wird die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers in der Hülle gleich $F_\theta - f_{\theta_0}$.

Erfahrungsmässig kühlt sich aber ein Körper in einer Hülle von gleicher Temperatur nicht ab. Ist also $\theta_0 = \theta$, so muss

$$F_\theta - f_\theta = 0, \text{ also } F_\theta = f_\theta$$

sein. Damit wird die Abkühlungsgeschwindigkeit des Thermometers gleich

$$F_\theta - F_{\theta_0},$$

und dies muss nach den oben mitgetheilten Versuchen gleich

$$m\, a^{\theta_0}$$

sein, wo m eine Function von $\theta - \theta_0$ sein wird.

Setzt man θ gleich $\theta + d\theta$, wo $d\theta$ unendlich klein sein soll, so wird hiernach

$$\frac{dF}{d\theta}\, d\theta = m a^\theta\, d\theta,$$

wo $m\, d\theta$ für das frühere m gesetzt worden ist. In dieser Gleichung wird dann, weil $d\theta$ unendlich klein sein soll, m constant sein müssen, weil $m\, d\theta$ nur von $d\theta$ nach dem Früheren abhängen soll. Aus dieser Gleichung erhält man

$$F_\theta = \frac{m}{ln\, a}\, a^\theta + C,$$

und die Abkühlungsgeschwindigkeit

$$\frac{d\theta}{dt} = M\,(a^\theta - a^{\theta_0}) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

wo M für $\frac{m}{ln\, a}$ gesetzt ist.

Für die obige Beobachtungsreihe berechnen Dulong und Petit $M = 2{,}037$, und vergleichen damit die oben gegebenen Beobachtungsresultate mit den Werthen von $\frac{d\theta}{dt}$ aus obiger Gleichung. Die Uebereinstimmung ist sehr befriedigend, die Differenzen steigen nur einmal bis 0,08 (bei der Abkühlungsgeschwindigkeit 8,81, Temperatur der Hülle 0°) und zeigen durchaus keinen regelmässigen Gang.

34. Da der Werth von a nach dem Obigen für die Hülle und für das Thermometer denselben Werth hat, so war zu vermuthen, dass es auch für die Abkühlungsgeschwindigkeit des versilberten Thermometers denselben Werth hat. Die folgende Tabelle (S. 350) enthält die hiermit erhaltenen Beobachtungsresultate mit den daneben gestellten Werthen von

$$\frac{d\theta}{dt} = 0{,}357\,[(1{,}0077)^\theta - (1{,}0077^{\theta_0})].$$

Es zeigt sich also auch hier deutlich, dass a unabhängig ist von der Art der Oberfläche des Körpers.

35. Dulong und Petit schliessen weiter, dass die Strahlung erst bei $\theta = -\infty$ gleich Null werde. Dies scheint aber keineswegs aus dem Obigen zu folgen. Es ist das Gesetz der Abkühlung eines Körpers im unbegrenzten leeren Raume nach dem obigen $M a^\theta + C$, und für einen absoluten Nullpunkt $-\theta'$ wird $M a^{-\theta'} + C = 0$, woraus das Gesetz der Strahlung $M\,(a^\theta - a^{-\theta'}) = M a^{-\theta'}\,(a^{\theta + \theta'} - 1)$ sich ergiebt.

Wilhelmy[1]) hat die von Dulong gegebene Formel in Folge des oben angeführten Schlusses abgeändert, was aber nach dem hier Vorgetragenen nicht nothwendig und zweckmässig erscheint.

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 119.

Temperatur-überschuss $\theta - \theta_0$.	Abkühlungsgeschwindigkeit des versilberten Thermometers bei den Temperaturen der Hülle			
	$\theta_0 = 20^0$		$\theta_0 = 80^0$	
	beobacht.	berechn.	beobacht.	berechn.
280⁰	3,05⁰	3,11⁰	—	—
260	2,59	2,61	—	—
240	2,18	2,18	3,40⁰	3,44⁰
220	1,83	1,81	2,87	2,86
200	1,53	1,50	2,35	2,37
280	1,26	1,23	1,92	1,94
160	1,02	1,00.	1,56	1,58
140	0,81	0,80	1,27	1,26
120	0,62	0,62	0,99	0,98
100	0,47	0,48	0,75	0,76
80	0,34	0,35	0,56	0,55
60	0,24	0,24	—	—
40	0,15	0,15	—	—
20	0,07	0,07	—	—

36. **Abkühlung in der Luft und in Gasen.** Dulong und Petit bestimmen die Abkühlungsgeschwindigkeit, welche der Berührung mit Luft oder einem anderen Gase angehört, indem sie von den in diesen beobachteten Abkühlungsgeschwindigkeiten die abziehen welche der Strahlung im leeren Raume unter gleichen Umständen angehört. Diese Differenz enthält also die Abkühlung, welche der unmittelbaren Erwärmung des Gases durch Berührung angehört, und welche von der Beweglichkeit der Gastheilchen abhängt, und diejenige welche durch die im Gase veränderte Strahlung bedingt ist.

Aus einer Reihe von Versuchen in atmosphärischer Luft und in Wasserstoff mit dem nackten und dem versilberten Thermometer bei 20⁰ C. schlossen Dulong und Petit aus der Uebereinstimmung der Differenzen für gleiche Temperaturüberschüsse, dass die Art der Oberfläche auf die Differenz keinen Einfluss hat.

37. Nachdem somit festgestellt war, dass die Art der Oberfläche des erkaltenden Körpers keinen Einfluss auf diese Differenz der Abkühlungsgeschwindigkeiten im lufterfüllten und im luftleeren Raume hat, wurde untersucht, ob die Temperatur der Hülle einen solchen Einfluss hat. Es wurden dazu die Differenzen der Abkühlungsgeschwindigkeiten berechnet aus Beobachtungen an dem nackten Thermometer, wenn die Hülle, in welche dieses gebracht wurde, die Temperaturen 20⁰, 40⁰, 60⁰, 80⁰ C. hatte, die Pressung der Luft oder des Gases in der Hülle aber immer während einer Versuchsreihe dieselbe blieb. In der Hülle waren bei den drei ersten Reihen atmosphärische Luft, Wasserstoffgas, Kohlensäure, jedesmal unter dem Druck $0{,}72^m$ und bei der vierten Reihe Luft unter dem Drucke $0{,}36^m$. Immer zeigten sich die Differenzen der beobachteten Abkühlungsgeschwindigkeiten und der für den leeren Raum berechneten für denselben Temperaturüberschuss und dieselbe Pressung gleich gross, waren aber verschieden für verschiedene Temperaturüberschüsse, für verschiedene Gase und für verschiedene Pressungen. Die folgende Tafel enthält die Ueberschüsse der Abkühlungsgeschwindigkeiten über die im leeren Raume beobachteten, wenn

das Thermometer sich in Luft von den Pressungen 720, 360, 180, 90 und 45 Millimetern befand.

Ueberschuss der Temperatur über die der umgebenden Luft.	Ueberschüsse der Abkühlungsgeschwindigkeiten über die im leeren Raume bei den Luftpressungen.				
	720mm	360mm	180mm	90mm	45mm
200°	5,48°	4,01°	2,95°	2,20°	1,59°
180	4,75	3,52	2,61	1,90	1,37
160	4,17	3,03	2,21	1,62	1,20
140	3,51	3,62	1,91	1,40	1,02
120	2,90	2,12	1,57	1,15	0,84
100	2.27	1,69	1,23	0,90	0,65
80	1,77	1,29	0,96	0,70	0,52
60	1,23	0,90	0,65	0,48	0,35
40	0,75	—	—	—	—
20	0,34	—	—	—	—

Die Verhältnisse der hier in der zweiten und in der dritten Reihe stehenden Zahlen sind:

1,37 1,35 1,37 1,34 1,37 1,34 1,37 1,36

ebenso verhalten sich die der dritten und vierten, so wie der vierten und fünften Reihe zwischen 1,34 und 1,38.

Diese Zahlen können als gleich mit ihrem Mittel 1,366 betrachtet werden, wonach sich ergiebt, dass das Gesetz, nach welchem sich dieser Theil der Abkühlung regelt, unabhängig ist von der Pressung der Luft, und dass wenn die Elasticität der Luft in einer geometrischen Reihe mit dem Exponenten 2 zunimmt, ihr Abkühlungsvermögen in einer solchen Reihe mit dem Exponenten 1,366 wächst, oder dass wenn die Pressungen p und p' sind, die Abkühlungsvermögen aber P und P' für $p \cdot 2^n = p'$ ist $P(1,366)^n = P'$ woraus man durch Elimination von n erhält $\frac{P'}{P} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{0,45}$.

Für Wasserstoffgas finden Dulong und Petit ebenso den Exponenten 0,38, für Kohlensäure 0,517 und für ölbildendes Gas 0,501. Um endlich noch zu erfahren, wie die Abkühlung durch die Gase von dem Temperaturüberschusse abhängen, wurden zunächst diese Abkühlungen für verschiedene Gase, diese unter demselben Druck 720mm genommen, zusammengestellt. Diese Zusammenstellung ist folgende:

Temperatur-überschüsse $\theta - \theta_0$.	Ueberschüsse der Abkühlungsgeschwindigkeiten über die im leeren Raume bei			
	Luft.	Wasserstoff.	Kohlensäure.	ölbildendem Gase.
200°	5,48°	—	5,25°	7,41°
180	4,75	16,59	4,57	6,45
160	4,17	14,26	4,04	5,41
140	3,51	12,11	3,39	4,70
120	2,90	10,10	2,82	3,84
100	2,27	7,98	2,22	3,12
80	1,77	6,06	1,69	2,34

Die Verhältnisse der Zahlen in den einzelnen Reihen sind

1. u. 3.:	3,49	3,42	3,45	3,48	3,51	3,41	0,955
2. u. 4.:	0,958	0,962	0,968	0,965	0,972	0,977	0,955
2. u. 5.:	1,35	1,36	1,30	1,33	1,32	1,37	1,32

38. Man kann aus diesen Zahlen schliessen, dass die Abhängigkeit der Abkühlung von dem Temperaturüberschuss für alle Gase durch dasselbe Gesetz ausgedrückt sei. Dieses Gesetz endlich geben Dulong und Petit ausgedrückt durch den Ausdruck: $m \cdot (\theta - \theta_0)^{1,233}$.

Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Beobachtung und Rechnung nach dieser Formel für atmosphärische Luft bei 0,72^m Druck.

Temperatur-überschuss $\theta - \theta_0$.	Ueberschuss der Abkühlungsgeschwindigkeit in Luft über die im leeren Raum		Temperatur-überschuss $\theta - \theta_0$.	Ueberschuss der Abkühlungsgeschwindigkeit in Luft über die im leeren Raum	
	beobachtet.	berechnet.		beobachtet.	berechnet.
200	5,48⁰	5,45	100	2,27⁰	2,31
180	4,75	4,78	80	1,77	1,76
160	4,15	4,14	60	1,23	1,24
140	3,51	3,51	40	0,77	0,75
120	2,90	2,91	20	0,33	0,32

Dulong und Petit bringen noch eine Beobachtungsreihe, welche grössere Temperaturdifferenzen umfasst. Ist die Abkühlungsgeschwindigkeit im leeren Raum v und im lufterfüllten Raume $v + v'$, so ist v' unabhängig von der Art der Oberfläche des abkühlenden Körpers. Hat man daher die Abkühlungsgeschwindigkeit in der Luft mit dem nackten und mit dem versilberten Thermometer beobachtet, gleich a und gleich b, und weiss man, dass für das erste die Abkühlungsgeschwindigkeit im leeren Raum 5,707 mal so gross ist als für das zweite, so ist

$$a = 5{,}707 \cdot v + v' \text{ und}$$
$$b = v + v'$$

woraus

$$v' = \frac{5{,}707\, b - a}{4{,}707},$$

und dies muss also gleich sein mit $m(\theta - \theta_0)^{1,233}$.

Hiernach sind die zwei letzten Spalten der folgenden Tabelle berechnet, wobei $m = 0{,}00857$ gesetzt ist.

Temperaturüberschuss $\theta - \theta_0$.	Abkühlungsgeschwindigkeit in der Luft		v'.	$m(\theta - \theta)^{1,233}$.
	nacktes Thermometer a.	versilbertes Thermometer b.		
260⁰	24,42	10,96⁰	8,10	8,14
240	21,12	9,82	7,41	7,38
220	17,92	8,59	6,61	6,63
200	15,30	7,57	5,92	5,89
180	13,04	6,57	5,19	5,17
160	10,70	5,59	4,50	4,47
140	8,75	4,61	3,73	3,79
120	6,82	3,80	3,11	3,14
100	5,57	3,06	2,53	2,50
80	4,15	2,32	1,93	1,90

Zieht man diese Werthe von v' von a ab, so erhält man die Abkühlungsgeschwindigkeiten im leeren Raum; auch diese zeigen eine gleiche Uebereinstimmung mit den nach Formel (1) berechneten Werthen.

39. Als Endresultat dieser Untersuchung ergiebt sich die Abkühlungsgeschwindigkeit in Luft von der Temperatur θ_0:

$$\frac{d\theta}{dt} = m a^{\theta_0}(a^{\theta - \theta_0} - 1) + n p^c (\theta - \theta_0)^b \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Die Grössen a und b sind für alle Körper dieselben, nämlich die erste 1,0077, die zweite gleich 1,233. Der Coëfficient m hängt von der Grösse und der Art der Oberfläche des abgekühlten Körpers ab; der Coëfficient n ist unabhängig von der Art der Oberfläche des Körpers und von der Pressung des Gases (p), welche hier in Meter Quecksilberhöhe anzugeben ist, ist aber von der Grösse dieser Oberfläche und der Art des Gases abhängig. c ist ein Exponent, welcher für verschiedene Gase verschieden ist, und zwar für atmosphärische Luft = 0,450, für Wasserstoff = 0,380, für Kohlensäure 0,517 und 0,501 für ölbildendes Gas.

40. Die hier mitgetheilte Untersuchung wurde von de la Provostaye und Desains wieder aufgenommen, welche eine grosse Abhandlung darüber im Jahr 1846 mittheilten [1]). Das Beobachtungsverfahren und die Berechnungsweise dieser Beiden ist nahe dasselbe wie bei Dulong und Petit. Sie finden für die Abkühlung durch Strahlung für die nackte Kugel des Thermometers oder wenn diese berusst war, dasselbe Gesetz wie die früheren Beobachter für das versilberte oder vergoldete Thermometer aber das Ausstrahlungsvermögen m, das der letzten Formel mit der Temperatur veränderlich, es wird grösser wenn die Temperatur sinkt. Um dieses nachzuweisen wurden die Erkaltungsgeschwindigkeiten bei zwei sehr verschiedenen Pressungen der Luft und demselben Temperaturüberschuss, demselben $\theta - \theta_0$, von einander abgezogen; die Reste sollten dann nach Dulong und Petit dieselben sein. Die genannten Beobachter erhielten z. B. bei den Pressungen $0{,}762^m$ und $0{,}006^m$,

bei den Temperaturüberschüssen	121,76°	107,07°	93,88°	60,42°
die Differenzen:				
für das versilberte Thermometer	0,0943°	0,0797°	0,0680°	0,0391°
für das nackte Thermometer	0,0919°	0,0769°	0,0673°	0,0382°

Bei Anwendung der Gleichung (2) zur Berechnung der Abkühlungsgeschwindigkeiten, welche bei verschiedenen Pressungen der Luft und verschiedenen Temperaturüberschüssen beobachtet wurde, musste man bei dem versilberten Thermometer für m z. B. folgende Werthe annehmen:

$\theta - \theta_0$ =	136,52°	93,88°	60,42°
$\log m$ =	0,03449 — 2	0,0923224 — 2	0,128521 — 2.

De la Provostaye und Desains suchen dann noch zu zeigen, dass auch in den von Dulong und Petit mitgetheilten Beobachtungen mit dem versilberten Thermometer sich eine ähnliche Veränderlichkeit der Coëfficienten m zeige. Dies ist aber unrichtig, da die von ihnen

[1]) Annal. d. chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 337.

gebrauchten Abkühlungsgeschwindigkeiten des nackten und des versilberten Thermometers, die oben bei der Vergleichung des Ganges in Wasserstoff mitgetheilt sind, die von Dulong und Petit für den leeren Raum berechneten und nicht die beobachteten Werthe sind. Zeigt sich in diesen eine Veränderlichkeit von m, so ist dies nur ein Zeichen, dass diese Werthe nicht genau genug berechnet sind. Es scheinen aber überhaupt die dort gegebenen Zahlen für den luftleeren Raum nicht richtig zu sein, da für die nackte und die versilberte Kugel das sonst von Dulong und Petit gefundene Verhältniss 5,707 hier nicht vorhanden, diese Zahlen vielmehr 2,84; 2,74; 2,50; 2,57 sind.

Dulong und Petit hatten nur die eine Hülle mit berusster Fläche gebraucht. De la Provostaye und Desains zeigen, dass das Gesetz der Abkühlung durch ein anderes Emissionsvermögen der Hülle sich nicht ändert, dies ist nur mit dem Coëfficienten m der Fall, was sich voraussehen liess. Die Grösse der Hülle hat ebenfalls einen Einfluss, doch tritt dieser erst bei kleineren Pressungen deutlich hervor. Die Abkühlung in den Gasen hängt von den durch die ungleiche Erwärmung hervorgerufenen Bewegungen der Gase ab, diese wird aber eine andere in einem kleinen Gefässe als in einem grossen werden. Von einer bestimmten Grösse an scheint aber die Abkühlung durch das Gas constant zu werden, und es scheint, dass bei dem von Dulong und Petit angewandten Ballon diese Grösse bereits erreicht war.

41. Wilhelmi[1]) hat in Folge dieser Untersuchungen für die Abkühlungsgeschwindigkeit die Formel:

$$\frac{d\theta}{dt} = (\theta - \theta_0)\left[m\,\alpha^{\theta}\beta^{\theta_0} + \left(\frac{p}{45}\right)^{\varepsilon}\frac{a\,\alpha^{\theta}\beta^{\theta_0}}{2^{\varepsilon}-1} + \frac{c}{\sqrt{\partial}}(1 - k\theta_c)\right]$$

gegeben, in welcher θ und θ_0 die Temperaturen des erkaltenden Körpers und der Hülle bedeuten, $\alpha = 1{,}0044$ und $\beta = 1{,}00318$ ist; m für Glas 0,01518 und für Silber 0,002665. ε ist dasselbe was c in der Formel (2) nämlich 0,450 für atmosphärische Luft, 0,380 für Wasserstoff, 0,501 für ölbildendes Gas und 0,517 für Kohlensäure. a ist für atmosphärische Luft 0,000532, für Wasserstoff 0,001878, für Kohlensäure 0,000550 und für ölbildendes Gas 0,00080. ∂ ist das specif. Gewicht des Gases gegen Luft von gleicher Temperatur und Pressung, c und k sind zwei Constanten, von denen die erste 0,0059, die zweite für atmosphärische Luft 0,001695 und für Kohlensäure 0,01875 ist.

Es ist schon oben auf die verwickelte Bewegung der Gase bei diesen Versuchen aufmerksam gemacht worden; darnach scheint man eine einfache Relation zwischen den Eigenschaften des Gases und der durch dasselbe bewirkten Abkühlung nur dann erhalten zu können, wenn der Körper gegen die Hülle als sehr klein zu betrachten ist; dem ist bei den Dulong'schen Versuchen mehr entsprochen als bei denen von de la Provostaye und Desains.

42. Soll ein Körper auf seiner Temperatur θ erhalten werden, so muss ihm so viel Wärme zugeführt werden, als er in gleicher Zeit durch Strahlung und Abgabe an das umgebende Mittel verliert. Ist M die Masse des Körpers und s seine specifische Wärme, so giebt er in der Zeit dt die Wärmemenge

$$Ms\,d\theta = Ms\,[m a^{\theta_0}(a^{\theta-\theta_0} - 1) + n p^{c}(\theta - \theta_0)^{b}]\,dt$$

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 119.

ab, und dieselbe Wärmemenge muss ihm also zugeführt werden, was da nun θ constant bleibt, für die Zeiteinheit die Wärmemenge:

$$Ms\,[m\,a^{\theta_0}\,(a^{\theta-\theta_0}-1)+np^c\,(\theta-\theta_0)^b]$$ giebt.

Nun ist bei Kugeln die Abkühlungsgeschwindigkeit nahe umgekehrt proportional dem Durchmesser, also der Oberfläche dividirt durch das Volum; bei gleichem Volume und verschiedener Form aber der Oberfläche proportional. Bezeichnet man also die Oberfläche des Körpers mit O, sein Volum mit V, und ist $\varDelta$ seine Dichte, so sind m und n proportional mit $\frac{O}{V}$ und wegen $M=V\varDelta$ wird der obige Ausdruck

$$\varDelta\,s\,O\,[A'\,a^{\theta_0}\,(a^{\theta-\theta_0}-1)+B'p^c\,(\theta-\theta_0)^b],$$

wo A' und B' zwei Coëfficienten sind. Dieser Ausdruck giebt dann zugleich die Wärmemenge, welche der Körper in der Zeiteinheit nach aussen abgiebt; weil aber diese nur von der Beschaffenheit der Oberfläche und des umgebenden Mittels abhängig sein kann, so muss $\varDelta\,s\,A'$ eine nur von der Art der Oberfläche abhängige Grösse sein, welche wir mit Af bezeichnen, während $\varDelta\,s\,B'=B$ nur von der Art des umgebenden Gases abhängig sein kann. Damit hat man die dem Körper in der Zeiteinheit zugeführte und von ihm abgegebene Wärmemenge

$$O\,[Afa^{\theta_0}\,(a^{\theta-\theta_0}-1)+Bp^c\,(\theta-\theta_0)^b].$$

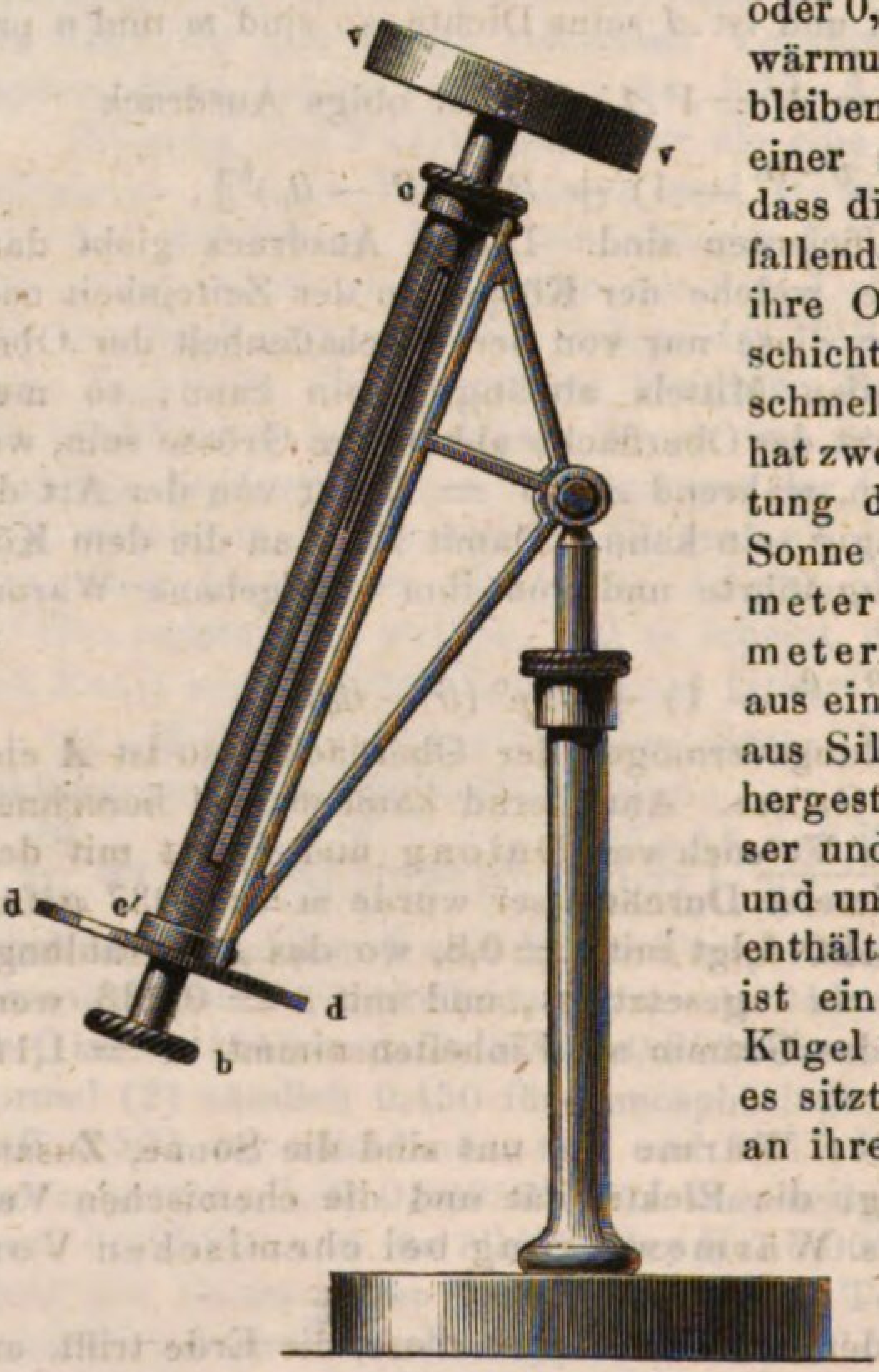
Ist dabei f das Ausstrahlungsvermögen der Oberfläche, so ist A eine für alle Körper constante Grösse. Annähernd kann man A berechnen. Bei dem oben angeführten Versuch von Dulong und Petit mit dem Thermometer von 6 Centimeter Durchmesser wurde $m=2{,}037$ gefunden. Aus $Ms\,.\,2{,}037=fAO$ folgt mit $f=0{,}8$, wo das Ausstrahlungsvermögen des Kienrusses $=1$ gesetzt ist, und mit $s=0{,}033$, wenn man das Centimeter und das Gramm als Einheiten nimmt, $A=1{,}146$ bezogen auf die Minute.

43. Die Quellen der Wärme für uns sind die Sonne, Zusammendrückung und Reibung, die Elektricität und die chemischen Verbindungen; über letzteres s. Wärmewirkung bei chemischen Vorgängen.

44. Die Strahlung der Sonne, so weit diese die Erde trifft, erwärmt diese. Würde die Atmosphäre keine Wärme absorbiren, so müsste die Erwärmung einer ebenen Fläche gleich $\pi\,J\,\cos\theta\,\sin\varrho^2$ sein, wo J die Intensität der Wärmestrahlen der Sonne, ϱ ihr scheinbarer Halbmesser und θ die Winkeldistanz zwischen der Normalen jener Fläche und der Richtung nach dem Mittelpunkt der Sonne ist. Fällt die Normale mit der Richtung nach dem Mittelpunkt der Sonne zusammen, oder ist die Fläche normal bestrahlt, so wird die Erwärmung $\pi\,J\,\sin\varrho^2$, oder abgesehen von dem kleinen Unterschiede in dem scheinbaren Halbmesser der Sonne unabhängig von der Stellung der Sonne. Man hat in verschiedener Weise diese Erwärmung experimentell zu bestimmen gesucht. Saussure brachte in einem mit zolldicken geschwärzten Korkscheiben ausgekleideten Kästchen ein Thermometer mit geschwärzter Kugel an, auf welches die Sonnenstrahlen durch eine Glasscheibe trafen; dieses stieg auf $87{,}5^0$, während ein äusseres Thermometer nur $6{,}2^0$ zeigte. Saussure nannte diesen Apparat ein Heliothermometer. Herschel hat einem ähnlichen etwas abgeänderten Apparat den Namen Actinometer gegeben. Kämtz beobachtet das Thermometer

drei Minuten hinter einander, wobei er dasselbe in der ersten und dritten Minute bedeckt hält, in der zweiten aber die Sonnenstrahlen eintreten lässt. Steigt das Thermometer in der ersten Minute z. B. um 0,3°, in der zweiten unter der Einwirkung der Sonne um 1,5°, in der dritten, in welcher das Thermometer wieder beschattet ist, um 0,1°, so nimmt er für die Erwärmung durch die Umgebung in der zweiten Minute das Mittel aus 0,3 und 0,1 oder 0,2, so dass also für die Erwärmung durch die Sonne 1,3° bleiben. Herschel leitet aus einer solchen Beobachtung ab, dass die jährlich auf unsere Erde fallende Sonnenwärme eine über ihre Oberfläche verbreitete Eisschicht von 84,54 Fuss Dicke schmelzen würde. Pouillet [1]) hat zwei Instrumente zur Beobachtung der Erwärmung durch die Sonne gebraucht, das Pyrheliometer und das Linsenpyrheliometer. Das erste, Fig. 1, besteht aus einem Gefäss *v*, das sehr dünn aus Silber oder plattirtem Silber hergestellt ist, 100^{mm} Durchmesser und 14 bis 15^{mm} Höhe hat, und ungefähr 100 Grm. Wasser enthält. Mit Hülfe eines Korkes ist ein Thermometer mit seiner Kugel in diesem Gefäss befestigt; es sitzt in einer Metallröhre, die an ihren Enden durch zwei Metallringe *c* und *c'* gehalten wird, und darin mit Hülfe des Kopfes *b* gedreht werden kann. Dadurch wird das Wasser in dem Gefäss untereinander gebracht, so dass es überall dieselbe Temperatur hat. Die Scheibe *d* fängt den Schatten des Gefässes auf, und dient dazu dieses zu orientiren. Die Oberfläche des Gefässes, welches die Sonnenstrahlen auffängt, ist mit Kienruss sorgfältig geschwärzt.

Fig. 1.



45. Die Beobachtung geschieht in folgender Weise. Vorausgesetzt, dass das Wasser in dem Gefäss nahe die Temperatur der Umgebung habe, stellt man das Instrument im Schatten auf, sehr nahe dem Orte, an dem es den Sonnenschein empfangen soll, und zwar so, dass es ein gleiches Stück des Himmels übersehe wie nachher. Dort zeichnet man 4 Minuten lang von Minute zu Minute seine Temperaturerhöhung oder Erniedrigung auf. Während der 5ten Minute stellt man es hinter einen Schirm so auf, dass nach Fortnahme des Schirms die Sonnenstrahlen senkrecht auf die obere Fläche des Instruments auffallen. Am Ende der 5ten Minute nimmt man den Schirm weg und zeich-

[1]) Mém. sur la chaleur solaire etc. Paris 1838; Pogg. Annal. Bd. XLV, S. 25.

net von Minute zu Minute die rasch steigenden Temperaturen auf, wobei man das Wasser fortwährend in Bewegung hält. Am Ende der 10ten Minute schiebt man den Schirm wieder vor, bringt das Instrument an seine frühere Stelle, und notirt wieder 5 Minuten lang die abnehmenden Temperaturen. Ist R die Temperaturerhöhung, welche das Instrument in den 5 Minuten erfährt, während es der Strahlung ausgesetzt ist, sind ε und ε' die Abkühlungen vor und nach der Bestrahlung, so ist die von der Sonnenwärme bewirkte Temperaturerhöhung:

$$\theta = R + \frac{\varepsilon + \varepsilon'}{2}.$$

Ist d der Durchmesser des Gefässes in Centimetern, m die Masse des darin enthaltenen Wassers in Grammen, m' die wegen der specifischen Wärme auf Wasser reducirte Masse des Gefässes, so entspricht die beobachtete Temperaturerhöhung einer aufgenommenen Wärmemenge $(m + m')\,\theta$, was als die von einem Quadratcentimeter in einer Minute aufgenommene Wärmemenge gleich $\frac{4\,(m + m')\,\theta}{5\,\pi\,d^2}$ giebt. Für das von Pouillet gebrauchte Instrument war dies $0{,}2624\,\theta$.

Das Linsenpyrheliometer sammelt die Sonnenstrahlen durch eine Linse von 24 bis 25 Centimeter Durchmesser und 60 bis 70 Centimeter Brennweite, und lässt diese auf ein Gefäss mit 600 Gramm Wasser fallen, dessen Temperaturänderung wie oben beobachtet wird. Eine Vergleichung mit dem Resultate des directen Pyrheliometers giebt die Correction, welche hier wegen der Absorption in der Linse angebracht werden muss. Die Anwendung des Linsenpyrheliometers ist nothwendig, wenn man die Versuche nicht in ruhiger Luft machen kann.

Eine von den Versuchsreihen Pouillet's ist folgende:

Beobachtungszeit.	Dicke der Atmosphäre.	Temperaturerhöhung beobachtet.	Temperaturerhöhung berechnet.
	28. Juni 1837		
7h 30′ M.	1,860	3,80°	3,69°
10 30	1,164	4,00	4,62
12 —	1,107	4,70	4,70
1h N.M.	1,132	4,65	4,67
2	1,216	4,60	4,54
4	1,648	4,00	3,95
6	3,165	2,40	2,42

Ist ε die Dicke der Atmosphäre auf dem Wege der Sonnenstrahlen bei jedem Versuche, r der mittlere Erdhalbmesser, h die Höhe der Atmosphäre und z die Zenithdistanz der Sonne, so ist

$$\varepsilon = \sqrt{2\,r\,h + h^2 - r^2 \cos z^2} - r \cos z,$$

wobei man die Zenithdistanz der Sonne aus β, der Polhöhe des Beobachtungsortes, δ der Declination der Sonne im Mittage und H dem Stundenwinkel der Sonne zur Zeit des Versuchs, nach folgender Formel berechnete: $\cos z = \sin \beta \sin \delta + \cos \beta \cos \delta \cos H$.

Mit Hülfe dieser beiden Formeln ist die zweite Spalte der obigen Tabelle berechnet, wobei $h = 1$ und $r = 80$ gesetzt wurde. Durch Vergleichung sehr vieler Beobachtungen fand sich die alle umfassende Formel: $\theta = A b^{\varepsilon}$, worin A und b Constanten sind, deren Bedeutung sich aus Folgendem ergiebt. Ist $\varepsilon = 0$, wäre also keine Atmosphäre

da oder würde das Instrument an die Grenze der Atmosphäre gebracht, so würde $\theta = A$, oder A ist die Temperaturerhöhung, welche die Sonne ergeben würde, wenn keine Absorption in der Atmosphäre erfolgte. Die Versuche gaben $A = 6{,}72^0$. Die andere Constante war abhängig von dem Zustande der Atmosphäre, sie war:

	b	$1-b$		b	$1-b$
28. Juni . .	0,7244	0,2756	4. Mai . .	0,7556	0,2444
27. Juli . .	0,7585	0,2415	11. „ . .	0,7888	0,2112
22. September	0,7780	0,2220	Wintersolstitium	0,7488	0,2512

Diese Zahl b giebt an, wie viel der ganzen von der Sonne zu der betrachteten Fläche gestrahlten Wärme durch die Atmosphäre gelassen wird, wenn die Sonne im Zenith stände, $\varepsilon = 1$ wäre. $1 - b$ giebt dann den von der Atmosphäre absorbirten Theil, welcher bei allen Versuchen zwischen 0,18 und 0,25 lag an heiteren Tagen. Damit stimmen die früheren Versuche von Forbes und Kämtz überein, nach welchen am Faulhorn eine Luftschicht von 6000′ Höhe 0,2 der Sonnenstrahlen bei heiterem Wetter absorbirten. Nach der obigen Formel sind die Werthe in der 4ten Spalte der obigen Tabelle berechnet.

Der Werth von $A = 6{,}72$ giebt für die von jedem Quadratcentimeter, das normal bestrahlt wird, in einer Minute aufgenommene Wärmemenge $0{,}2624 \times 6{,}72 = 1{,}7633$, wobei vorausgesetzt ist, dass die Atmosphäre keine Wärme absorbire. Die Wärmemenge, welche die ganze Erde mit der Atmosphäre in einer Minute von der Sonne erhält, ist damit $1{,}7633\, \pi R^2$, wo R der Halbmesser der Erde in Centimetern ist. Damit berechnet Pouillet, dass die Wärmemenge, welche die Sonne der Erde im Laufe eines Jahres zusendet, vermögend wäre eine Eisschicht, welche die ganze Erde in der Dicke 30,89 Meter umgäbe, zu schmelzen, und jedes Quadratcentimeter der Sonnenoberfläche sendet in einer Minute 84888 Wärmeeinheiten aus. Auch die Temperatur der Sonnenoberfläche lässt sich hiermit schätzen. Nach der Formel auf S. 355 ist die Wärmemenge, welche ein Körper mit der Temperatur θ über die Temperatur seiner Umgebung in einer Minute in der Flächeneinheit ausstrahlt, $1{,}146\, f a^\theta$ wo $a = 1{,}0077$ ist, und a^{θ_0} gegen a^θ weggelassen ist. Diese Wärmemenge soll 8488 sein. Dies giebt, wenn man annimmt, das Ausstrahlungsvermögen der Sonne sei 1 wie beim Kienruss, $\theta = 1461^0$, wenn man aber $f = 0{,}1$ wie bei den Metallen annimmt, $\theta = 1761^0$. Die Temperatur der Oberfläche der Sonne würde hiernach etwa die des schmelzenden Gusseisens sein.

46. Aehnliche Untersuchungen wie die hier mitgetheilten von Pouillet sind von Althans [1]) angestellt, wobei aber mehrere Angaben fehlen, um seine Resultate mit denen von Pouillet zu vergleichen. Aus den Beobachtungen von Althans geht hervor, dass die Sonnenoberfläche nicht in allen Theilen gleich viel Wärme ausstrahlt. Dasselbe hatte schon ein Jahr früher (1852) Secchi gefunden.

47. Eine Folge der Absorption der Sonnenstrahlen durch die Atmosphäre ist die grössere Temperaturerhöhung, welche in grösseren Höhen durch die Bestrahlung über die Temperatur der Umgebung hervorgebracht wird. So erzählt de Saussure, dass eine kleine Brennlinse, welche zu Genf gerade hinreichte um Zündschwamm zu entzünden, dies auf dem Berge Salève gut gethan habe. Ein Thermometer

[1]) Pogg. Annal. Bd. XC, S. 544.

auf geschwärztem Korke liegend stieg auf dem Cramont in einer Höhe von 4662 Par. Fuss auf 25,25°, während eines im Schatten 6,26° zeigte. Am folgenden Tage zeigten diese Thermometer in Courmayeur unter gleichen Umständen 33,75° und 23,75°. Die Differenz betrug also auf der Höhe 19° und unten nur 10°.

48. Ueber die Art und Weise wie und bis wohin der Sonne die durch Ausstrahlung gegebene Wärme ersetzt wird, sind Ideen von Mayer und von W. Thomson ausgesprochen worden. Beide kommen darauf, dass die Sonnenwärme durch das Hineinfallen von kosmischen Körpern und die Vernichtung der Bewegung dieser erhalten werde. (Die Zerlegung der Strahlen der Sonne in ein Spectrum und die Vertheilung der Wärme darin s. Spectrum Bd. VIII, S. 79).

49. Wärmeerregung durch Compression. Dass Metalle durch Hämmern warm werden, ist eine alte Erfahrung. Berthollet suchte die Wärmemenge zu bestimmen, welche hierbei frei wird. Er liess Metallscheiben in einer Prägmaschine zusammendrücken, warf die Scheiben in Wasser, und maass die Temperaturerhöhung dieses Wassers. Er erhielt unter anderem bei Silber nach dem ersten Schlage eine Temperaturerhöhung von 9,60°, nach dem zweiten 4,06°, nach dem dritten 1,06°.

50. Wird durch die Zusammendrückung Wärme hervorgebracht, so wird Ausdehnung eine Abkühlung bewirken. Es sind keine directen Beobachtungen dieser Abkühlung an festen Körpern bekannt, doch ergiebt sich eine solche Abkühlung aus folgender Beobachtung von W. Weber[1]). Er spannte Drähte, brachte in deren Mitte eine schnell zu lösende und wieder zu schliessende Klemme an, und gab nun bei geschlossener Klemme der einen Hälfte des Drahtes eine stärkere Spannung als der anderen. Dann wurde die Klemme in der Mitte gelöst, so dass die Spannung in der ganzen Länge des Drahtes gleich werden musste, und schloss nach ganz kurzer Zeit diese Klemme wieder. Hierauf wurde beobachtet, dass das zuvor schwächer gespannte Drahtstück nun während 6 Secunden an Spannung abnahm, während in dem anderen die Spannung zunahm, was aus den Tönen abgeleitet wurde, welche diese Drahtstücke beim Schwingen gaben. Da nach dem Schlusse der Klemme diese ihre Längen nicht mehr ändern konnten, so kann die Abnahme der Spannung im ersten und die Zunahme der Spannung im zweiten Drahtstücke nur davon herrühren, dass das erste wärmer das zweite kälter wurde. Schliesslich mussten aber beide Drahtstücke dieselbe Temperatur, nämlich die der umgebenden Luft angenommen haben; es war also beim Schlusse der Klemme die Temperatur des ersten Drahtstückes niederer, die des anderen höher als die Temperatur der Luft, oder beim Oeffnen der Klemme, wo das minder stark gespannte Drahtstück sich ausdehnte, und das andere sich zusammenzog, wurde das erste Drahtstück kälter und das zweite wärmer.

51. Tropfbare Flüssigkeiten sind durch Druck ebenfalls zusammendrückbar, und dehnen sich nach Aufhören des Druckes wieder aus. Regnault konnte bei Wasser eine Temperaturänderung selbst bei einem Druck von 10 Atmosphären nicht nachweisen, obwohl sein Apparat, ein thermoelektrisches Element, noch 0,015° Temperaturänderung angab. Nach einer Formel der mechanischen Wärmetheorie hätte aber

[1]) Pogg. Annal. Bd. XX, S. 177.

hierbei auch nur eine Erwärmung von 0,006° sich zeigen können, welche also mit **Regnault's** Apparat nicht mehr nachweisbar war.

52. Bei gasförmigen Körpern ist dagegen eine Temperaturerhöhung beim Zusammendrücken und eine Abkühlung bei der Ausdehnung schon lange bekannt. **Dalton** scheint der Erste gewesen zu sein, welcher versuchte messende Versuche hier anzustellen. Im Anfange dieses Jahrhunderts wurde die durch Comprimiren der Luft frei werdende Wärme in dem **pneumatischen Feuerzeuge, Tachopyrion,** zur Entzündung von Zunder benutzt. Dieses Feuerzeug besteht in einem messingenen oder gläsernen Cylinder von 3 bis 6 Zoll Höhe und von 2 bis 4 Linien Weite, in welchem ein Kolben, an dem unten der Zündschwamm befestigt wird, rasch niedergestossen, und eben so rasch wieder herausgezogen wird. Der Schwamm brennt nun. **Biot** hat durch schnelles Comprimiren von Knallgas dieses entzündet.

Hierher gehören die Versuche von **Favre** und **Silbermann,** welche die Temperaturen beobachteten die ein **Breguet'sches** Thermometer zeigte, wenn ein Volum Luft auf die Hälfte comprimirt wurde oder in das zweifache Volum ausgedehnt wurde, wobei die anfängliche Dichte der Luft $^1/_4$, $^1/_2$ und 1 waren.

Sie erhielten dabei z. B. bei der Compression von den Dichten:

	$^1/_4$ auf $^1/_2$	$^1/_2$ auf 1	1 auf 2
die Temperaturerhöhungen	5,6°	8,8°	13,2°.

Da aber die Wärmemenge, welche das Thermometer aufnahm, wie die welche von den Wänden aufgenommen wurde nicht bekannt ist, so lässt sich hieraus nicht viel erkennen.

53. **Joule** verglich die Arbeit, welche zum Comprimiren von Luft erfordert wurde, mit der durch das Comprimiren frei werdenden Wärme. Die zum Comprimiren von Luft aus dem Volum v_0 in das Volum v erforderliche mechanische Arbeit, ist wenn die Temperatur der Luft immer dieselbe bleibt gleich $p_0\, v_0\, ln\, \frac{v_0}{v}$, wo p_0 der Druck auf die Flächeneinheit ist, welche die Luft bei dem Volum v_0 ausübt. In eine Wassermasse von 45 Pfund 3 Unzen wurde eine Compressionspumpe aus Kanonenmetall von $10^1/_2$ Zoll Länge und $1^3/_8$ Zoll innerem Durchmesser gebracht, welche zuvor getrocknete Luft in ein Kupferbehälter von $136^1/_2$ Cubikzoll Inhalt einpumpte. Dieser Kupferbehälter stand gleichfalls innerhalb des Wassers von bekannter Temperatur. Dann wurde die Pumpe mit mässiger Geschwindigkeit bewegt, bis in dem kupfernen Behälter der Druck der comprimirten Luft ungefähr 22 Atmosphären betrug. Nach dieser Operation wurde das Wasser 5 Minuten lang durchgerührt, und nun seine Temperatur bestimmt. Diese so beobachtete Temperaturzunahme rührte zum Theil von der Verdichtung der Luft, zum Theil von der Reibung in der Compressionspumpe, zu einem weiteren von dem Umrühren des Wassers. Um den Einfluss der beiden letzten Wärmequellen zu erforschen wurde die Luftzuführungsröhre der Verdichtungspumpe geschlossen, und die Pumpe mit derselben Geschwindigkeit und eben so lange wie vorher in Bewegung gesetzt, und das Wasser ganz wie beim ersten Versuch umgerührt. Die hierbei beobachtete Temperaturzunahme rührte von der Reibung in der Pumpe und dem Umrühren des Wassers her.

Das Wassergefäss wurde nun entfernt, und die in dem Luftbehälter befindliche Luft in einer pneumatischen Wanne in gewöhnlicher Weise

gemessen. Die Ergebnisse der einzelnen Versuche hat Joule in einem Mittel zusammengefasst, welches folgendes ist: 300 Kolbengänge, Luftdruck $p_0 = 30{,}20$ Zoll, Volum $v_0 = 2956$, Temperaturzunahme des Wassers beim Comprimiren 0,643, beim Leergehen der Pumpe 0,297.

Die letzte Zahl bedarf noch einer Correction. Sie ist bestimmt als unter dem Kolben ein luftleerer Raum war, während bei dem Comprimiren der Druck der Luft auf den Kolben von 1 Atmosphäre bis 22 Atmosphären zunahm. Joule verglich deshalb noch die Erwärmung durch Reibung, welche er hier gefunden hatte, mit der welche sich ergab, wenn er Luft von ungefähr 32 Pfund Druck auf den Quadratzoll unter den Kolben brachte. Er fand, dass er hierbei die früher gefundene Zahl um $^1/_5$ vermehren müsse. Damit wird die auf die Comprimirung allein kommende Erwärmung auf 0,285° F. gebracht. Diese Wärme war vertheilt in 45 Pfund 3 Unzen Wasser, $20^1/_2$ Pfund Messing und Kupfer und 6 Pfund verzinntem Eisenblech. Es wurde somit so viel Wärme frei, dass 1 Pfund Avoir du poids um 13,628° F. damit hätte erwärmt werden können. Die zu dieser Zusammendrückung erforderliche Arbeit findet man nach der oben angegebenen Formel mit $v_0 = 2956$, $v = 136{,}5$; $p_0 = 30{,}2 \times 0{,}4913 = 14{,}836$ Pfund, dem Gewichte einer Quecksilbersäule von 30,2 Zoll Höhe und 1 Quadratzoll Querschnitt gleich 134880 Fusszoll oder 11241 Fusspfunde. Dies giebt für 1° Erwärmung die Arbeit $\frac{11241}{13{,}628} = 825$ Fusspfund oder für die sonst gebrauchte Wärmeeinheit, die 1 Kilogrm. Wasser um 1° C. erwärmen kann, 452 Kilogrammmeter Arbeit. Eine zweite Versuchsreihe giebt 436 Kilogrammmeter.

54. Bei einer weiteren Versuchsreihe liess Joule comprimirte Luft durch ein Schlangenrohr in eine Glocke ausströmen, welche in einer pneumatischen Wanne zur Messung der ausgeströmten Luft diente. Der Luftbehälter und das Schlangenrohr waren in einem Wassergefäss angebracht, dessen Temperaturänderung beobachtet wurde. Hierbei hatte die ausströmende Luft den atmosphärischen Druck zu überwinden, oder diesen Druck durch den Raum zurückzuschieben, welchen die Luft nach der Ausdehnung einnahm, wenn man hiervon den ursprünglichen Raum der Luft abzieht. Sie leistete also bei ihrer Ausdehnung eine mechanische Arbeit; dabei zeigte sich, dass die sich ausdehnende Luft sich abkühlte und dem sie umgebenden Wasser Wärme entzog. Diese Wärmemenge wurde wie oben mit der geleisteten Arbeit verglichen, und dabei im Mittel aus drei Versuchsreihen die für den Verbrauch von einer Wärmeeinheit geleistete Arbeit gleich 438 Kilogrammmeter gefunden.

55. Ausser diesen Versuchen stellte Joule noch folgende beide an. In dem schon früher gebrauchten Behälter waren 2828 K. Zoll Luft verdichtet, und er war mit einem zweiten Behälter von nahe demselben Inhalt durch einen Hahn verbunden. Als beide Behälter in ein Wassergefäss gestellt waren, wurde der Hahn geöffnet, und nachdem das Gleichgewicht in beiden Behältern sich hergestellt hatte, eine Temperaturänderung in dem Wasser nicht gefunden. Als aber beide Behälter in zwei verschiedene Wassergefässe gestellt waren, war von dem Wasser, aus dessen Behälter die Luft ausgeflossen war, eine Wärmemenge, welche 2,36° F. für 1 Pfund Wasser betrug, gebunden, dagegen in dem anderen die Temperatur gestiegen, was dort 2,38° F. für

1 Pfund Wasser ausmachte; in dem Verbindungsstück, welches ebenfalls im Wasser war, war 0,31, so dass die Summe der gebundenen und frei gewordenen Wärme nahe Null war.

Bei diesen Versuchen dehnte sich die Luft auf das Doppelte ihres Volums aus, ohne Arbeit nach aussen abzugeben, und hierbei war ein Wärmeverbrauch nicht zu beobachten. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass Luft, welche sich unter einem äusseren Druck ausdehnt, nur so viel Wärme abgiebt, als zu dem Zurückschieben dieses äusseren Druckes, zu der Hervorbringung dieser mechanischen Arbeit erforderlich ist, und dass umgekehrt bei der Comprimirung von Luft nur die hierbei verwendete Arbeit zur Hervorbringung von Wärme gebraucht wird, dass aber die Annäherung der Lufttheilchen selbst keinerlei Arbeit erfordert oder keine giebt, was voraussetzt, dass zwischen den Lufttheilchen keine abstossenden oder anziehenden Kräfte vorhanden sind. Unten ist das weiter hierher Gehörige, wie auch die neueren Versuche, welche Joule und Thomsom gemeinschaftlich anstellten, mitgetheilt.

56. Wärme durch Reibung. Dass auf einander geriebene Körper warm werden, ist eine bekannte Erfahrung. Das Heisswerden der Radschuhe, das Warmlaufen nicht gehörig geschmierter Axen, das Feuermachen der Indianer, das Feuerschlagen mit Stahl und Feuerstein gehören hierher. Die ältesten Versuche, die durch Reibung hervorgerufene Wärme zu messen, sind die des Grafen Rumford[1]), wobei er übrigens weniger darauf ausgeht die Menge der erzeugten Wärme zu bestimmen, als darzuthun, dass die Wärme ihre Ursache nicht in einem Wärmestoff, sondern in der Bewegung finde. Den gleichen Zweck verfolgte bald nachher H. Davy[2]), welcher unter anderem Eisstücke durch gegenseitiges Reiben zum Schmelzen brachte. Wir übergehen diese Versuche, wie die von Pictet, Haldat, Becquerel, um zu den neueren Versuchen von Joule und Anderen zu gelangen. Diese stellten sich die Aufgabe, die durch Reibung erzeugte Wärmeentwickelung zu messen und die für die Ueberwindung der Reibung hierbei verwendete Arbeit damit zu vergleichen. Nachdem 1842 Mayer gezeigt hatte, dass auch Flüssigkeiten durch Reibung sich erwärmen, bestimmte Joule 1843 die Wärme, welche beim Durchfluss von Flüssigkeiten durch enge Röhren sich ergiebt, und stellte die hier näher zu beschreibenden Versuche schon 1845 an[3]).

57. In einem kupfernen Gefäss konnte ein Schaufelrad aus Messing mit acht Speichen zwischen vier feststehenden Armen in Drehung versetzt werden. In dieses Gefäss wurde Wasser gebracht, und die Drehung des Schaufelrades durch ein herabsinkendes Gewicht bewerkstelligt. Nachdem die Temperatur des Frictionsapparates bestimmt und die Gewichte in die Höhe gezogen waren, welche Höhe genau gemessen wurde, liess man die Gewichte niedersinken und das Schaufelrad umdrehen. Nachdem die Gewichte den Boden des Laboratoriums erreicht hatten, was ungefähr nach 63 Zoll Fall eintrat, wurde das Schaufelrad ausgelöst, die Gewichte in die Höhe gewunden, und der Versuch wiederholt. Dies geschah 20mal hinter einander, worauf die Temperatur

[1]) Philos. Transact. 1798, p. 1; Experimental Essays. Ess. IX.

[2]) Essay on heat, light and the combination of light. Bristol 1799.

[3]) Philos. Transact. of the Royal soc. of London for the year 1850, Vol. L, p. 61.

des Frictionsapparates abermals gemessen wurde. Die Temperatur des Locals wurde anfänglich, in der Mitte der Versuchsdauer und an deren Ende notirt. Vor und nach jedem Versuch wurde der Effect der Wärmestrahlung und Leitung bestimmt, indem man die für die Dauer eines Versuchs eintretende Aenderung in der Temperatur des Apparates beobachtete, während dieser stillstand.

Als Mittel aus vierzig solchen Versuchen giebt Joule den Gesammtfallraum der Gewichte in Zollen gleich 1260,248, als mittlere Differenz zwischen der Temperatur des Frictionsapparates und der Temperatur der Luft — 0,305075° während der Reibungsversuche, während der Strahlungsversuche aber — 0,322950°, als Temperaturzunahme des Frictionsapparates während eines Versuchs 0,575250°, und als mittlere Temperaturzunahme während der Strahlungsversuche 0,012975°. Diese letzte Zahl reducirt sich wegen der verschiedenen Temperaturdifferenzen bei den Reibungs- und den Strahlungsversuchen auf 0,012143°, so dass für die Zunahme der Temperatur durch Reibung allein 0,563107° bleiben. Hierzu kommen noch 0,000102 weil die Wärmezuführung von der Atmosphäre gegen Ende des Versuchs langsamer war als Anfangs; dadurch wächst obige Zahl auf 0,563209°.

Diese Temperaturerhöhung fand statt in 93229,7 Grm. Wasser, 2430,2 Grm. auf Wasser reducirtem Kupfer, und 1810,3 Grm. auf Wasser reducirtem Messing, zusammen 97470,2 Grm. Damit ergiebt sich die entwickelte Wärmemenge gleich 1° F. in 7,84229 Pfund Wasser.

Die Gewichte, welche die Bewegung hervorbrachten betrugen 406152 Grm. Die Reibung an den Trommeln (= 2837 Grm.) ist hiervon abzuziehen, so dass also die bewegende Kraft 403315 Grm. war. Die Geschwindigkeit, mit welcher die Gewichte am Boden ankamen, betrug 2,42 Zoll in der Secunde, welches einer Fallhöhe von 0,0076 Zoll entspricht. Diese für die 20fache Wiederholung 20mal von der gemessenen Fallhöhe abgezogen, giebt 1260,096 als die corrigirte Höhe. Diese Fallhöhe mit der oben bestimmten Grösse des Gewichtes giebt 6050,186 Fusspfunde Arbeit, zu welcher noch 0,8464 $\times$ 20 = 16,928 Fusspfunde, als die Arbeit der Elasticität der Schnur nachdem das Gewicht den Boden erreicht hat, hinzukommen, so dass auf die Gesammtarbeit 6067,114 Fusspfunde kommen.

Darnach ist die zur Erzeugung von 1 englischer Wärmeeinheit[1]) verbrauchte Arbeit $\frac{6067{,}114}{7{,}842299} = 773{,}64$ Fusspfunde.

Ganz ähnliche Versuche wurden mit einem schmiedeisernen Apparat und Quecksilber und mit einem dritten, bei welchem sich Gusseisen auf Gusseisen rieb, angestellt. Mit Quecksilber wurden die Aequivalente an Arbeit für eine Wärmeeinheit gleich 773,762 und bei einer dritten Versuchsreihe 776,303 Fusspfunde gefunden; für die Reibung von Gusseisen auf Gusseisen wurde 776,997 und 774,880 erhalten.

Joule reducirt alle diese Zahlen noch auf das Vacuum, weil die Massenbestimmung in der Luft geschah, wodurch er für die Reibung des Wassers 772,692, für die Reibung des Quecksilbers im Mittel 774,083 und für die Reibung von Gusseisen auf Gusseisen 774,987 erhält. Er hält die für die Reibung des Wassers erhaltene Zahl wegen der grösseren Zahl der Beobachtungen und der grösseren Wärmecapa-

[1]) Die Wärme, welche 1 Pfd. Engl. Wasser um 1° F. erwärmte.

cität des Apparates für die genauere, welche er, weil nicht jede Erschütterung und die Entstehung eines schwachen Tones zu vermeiden war, für noch etwas zu gross ansieht. Er schliesst endlich aus diesen Versuchen, dass die durch Reibung der festen oder flüssigen Körper erzeugte Wärmemenge der verbrauchten Arbeit proportional sei, und dass für eine englische Wärmeeinheit 772 Fusspfund Arbeitsaufwand erforderlich sei, was für die Erwärmung von 1 Kilogrm. Wasser um 1° C. 423,55 Kilogrammmeter Arbeit ergiebt.

Andere Versuche wie die von Hirn [1]) haben ähnliche Werthe gegeben.

58. Wärmeerregung durch Elektricität. Dass die Entladung einer Leydener Flasche durch einen dünnen Draht diesen bis zum Glühen und Verbrennen erhitzt, ist eine lange bekannte Thatsache. Dass auch die elektrischen Ströme der Volta'schen Säule in den Leitern der Ströme Wärme erregen, wurde bald nach der Construction der Volta'schen Säule erkannt. Wovon die Menge der entwickelten Wärme abhängt, haben zuerst unabhängig von einander Joule [2]) und Lenz [3]) gezeigt. Diese Wärmemenge ist der Zeit, dem Quadrate der Stromstärke und dem Leitungswiderstande des Leiters proportional. Bei der Induction eines elektrischen Stromes durch die Bewegung eines Magnets in der Nähe eines geschlossenen Leiters der Elektricität wirkt der entstehende Strom der Bewegung des Magnets entgegen, und man bedarf daher einer mechanischen Arbeit zur Bewegung des Magnets, welche diesen Strom hervorruft. Dieser selbst entwickelt dagegen Wärme. Joule verglich im Jahr 1843 die Arbeit, welche in dieser Weise zur Hervorrufung eines elektrischen Stromes nothwendig ist, mit der Wärmemenge, welche dieser Strom erregt, und fand die erste der zweiten proportional, und zwar verlangte die Erlangung von einer englischen Wärmeeinheit, den Aufwand von 838 Fusspfund. Quintus v. Icilius hat den Aufwand für eine Wärmeeinheit gleich 399 Kilogrammeter Arbeit gefunden [4]).

59. Wärme, Wesen derselben; mechanische Wärmetheorie. Sobald man anfing die Erscheinungen der Wärme näher zu prüfen, verbreitete sich die Ansicht, die Wärme sei ein eigener Stoff, Wärmestoff Wärmematerie, durch dessen Verbindung mit einem Körper dieser wärmer werde, oder in einen anderen Aggregatzustand übergeführt werde, in welchem Falle der eingetretene Wärmestoff latent oder verborgen werde. Daher der Name Wärmecapacität, womit die Menge des Wärmestoffs bezeichnet wurde, die ein Körper aufnehmen muss, damit seine Temperatur um einen Grad steige. Diesen Wärmestoff, das Element „Feuer" der Aristotelischen Schule, bekleidete man mit einer abstossenden Kraft, um die Ausdehnung der Körper durch Erwärmen zu erklären. Das Ausstrahlen der Wärme war ein Aussenden von Wärmestoff, welcher von einem bestrahlten Körper theils reflectirt, theils durchgelassen, theils aufgenommen absorbirt wurde.

Die Versuche von Rumford und die von Davy, bei welchen durch Reibung eine wie es scheint unbegrenzte Menge Wärme hervorgerufen werden kann, veranlassten diese Naturforscher die Materialität

[1]) Recherches expér. sur la valeur de l'équiv. méc. de la chaleur. Bericht darüber von Clausius in Fortschritte der Physik 1855. — [2]) Phil. Mag. 1841. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 203. — [4]) Pogg. Annal. Bd. CI, S. 69.

der Wärme zu verwerfen und ihr Wesen in der Bewegung zu suchen, eine Ansicht die schon früher, aber zu einer Zeit wo die Kenntniss der Wärmeerscheinungen noch sehr gering war, von Descartes aufgestellt worden war. In neuerer Zeit haben die Versuche von Joule und Anderen gezeigt, dass durch den Aufwand einer mechanischen Arbeit eine ihr proportionale Menge Wärme hervorgerufen werden kann, und damit ist man mit Sicherheit darauf hingewiesen, das Wesen der Wärme nicht mehr in einem eigenen Stoff, sondern in etwas mit der mechanischen Arbeit Aequivalenten, also wieder in Arbeit oder in lebendiger Kraft zu suchen. Einem Körper Wärme zuführen ist hiernach gleichbedeutend mit dem, eine bestimmte mechanische Arbeit auf ihn verwenden, oder ihm lebendige Kraft zuführen, oder beides zugleich.

60. Wird ein Körper erwärmt, so steigt sein Volum und wir sehen ihn sich ausdehnen. Durch eine passende Vergrösserung des Druckes, unter welchem sich der Körper befindet, können wir die Ausdehnung verhindern und das Volum des Körpers dasselbe lassen wie früher. Hier sind also die einzelnen Theile des Körpers vor und nach der Erwärmung in derselben gegenseitigen Lage, auch seine Oberfläche, auf welche der Druck ausgeübt wurde, hat noch dieselbe Grösse wie früher. Hier ist also eine Arbeit, welche in dem Körper oder in seiner Oberfläche hervorgebracht wurde, nicht vorhanden. Die ganze Menge der zugeführten Wärme kann also nur darin bestehen, dass dem Körper Bewegung, lebendige Kraft mitgetheilt wurde. Da wir aber den Körper in seiner Gesammtheit in Ruhe sehen, so kann diese Bewegung nur in Bewegung der kleinsten Theilchen, der Atome, bestehen, und sie wird sich wie die einzelnen Atome selbst dem Gesichtssinne entziehen. Wir haben uns also in einem Körper die kleinsten Theilchen in Bewegung zu denken; wird der Körper wärmer, so werden diese Bewegungen lebhafter, die lebendige Kraft, welche durch diese Bewegungen in dem Körper ist, wird grösser, wenn sich der Körper abkühlt, kleiner.

61. Bei der Erhaltung desselben Volums des Körpers muss der Druck auf die Oberfläche bei der Erwärmung vergrössert werden, wenn Gleichgewicht erhalten werden soll. Dies erklärt sich, wenn man annimmt, der Druck im Innern des Körpers rühre daher, dass die sich bewegenden Atome gegenseitig auf einander stossen. Die Summe der in der Zeiteinheit auf die Flächeneinheit fallenden Stösse wird der Druck auf diese Flächeneinheit sein. Dieser wird aber grösser werden, wenn die Stösse durch die lebhaftere Bewegung der Atome entweder heftiger werden, oder sich in derselben Zeit häufiger wiederholen. Es muss also auch der äussere Druck erhöht werden, wenn die Temperatur steigt und das Volum dasselbe bleiben soll. Wird der äussere Druck nicht vergrössert, so dehnt sich der Körper aus, bis der aus jenen Stössen sich ergebende Druck, die gegenseitige Anziehungskraft der Atome und der äussere Druck wieder im Gleichgewicht sind. Hier wird zur Entfernung der Angriffspunkte der gegenseitigen Anziehung der Atome und zu dem Zurückschieben des äusseren Druckes eine Arbeit verbraucht, und man hat also hier neben der Zuführung von lebendiger Kraft an die Atome noch eine innere Arbeit wegen der gegenseitigen Anziehung der Atome und eine äussere Arbeit wegen der Zurückschiebung des äusseren Druckes zu leisten, man muss also hier bei gleicher Erhöhung der Temperatur eine grössere äussere Arbeit oder deren Aequivalent lebendige Kraft verwenden, als dort wo das

Volum dasselbe bleibt, oder in der Sprache der Wärmelehre: die specifische Wärme bei constantem Druck ist grösser als die specifische Wärme bei constantem Volum und zwar um das Aequivalent Wärme der bei der Erwärmung unter constantem Druck geleisteten inneren und äusseren Arbeit.

Es kann auch bei constantem Volum eine Aenderung der gegenseitigen Lage der Atome eintreten, welche ebenfalls zu ihrer Hervorbringung eine Arbeit in Anspruch nimmt, wie das z. B. bei der Torsion eines festen Körpers der Fall ist. Das Eis zieht sich zusammen wenn es schmilzt, andere Körper dehnen sich hierbei aus; es lässt sich ein Körper denken, bei dessen Uebergang aus dem festen in den tropfbarflüssigen Zustand weder Ausdehnung noch Zusammenziehung erfolgt. In dem flüssigen Zustande müssen wir eine andere Anordnung der Theilchen annehmen als in dem festen; es wird eine innere Arbeit erforderlich sein, um diese Umsetzung der Theilchen zu bewirken, und dieser Aufwand an Arbeit kann dadurch geschehen, dass einem zweiten Körper von der lebendigen Kraft seiner Theilchen genommen und diese zu jener Arbeit verwendet wird, dass der zweite Körper abgekühlt wird, dass Wärme von ihm zu dem ersten Körper übergeführt wird.

Bei dem Schmelzen wird diese zugeleitete Wärme ganz zur Arbeit verwendet, ohne dass eine Temperaturerhöhung eintritt; man sagt die zugeleitete Wärme werde latent. Ein ähnliches Verhältniss tritt bei der Verdampfung ein.

62. Ueber die Art der Bewegung der Atome der Körper, durch welche uns diese warm erscheinen, lehren die Wärmeerscheinungen sehr wenig, da sie uns nur die lebendige Kraft angeben, und diese bei den verschiedenartigsten Bewegungen dieselbe sein kann. Bei festen Körpern müssen die Bewegungen oscillatorische sein, da wir annehmen müssen, dass die Atome dieser Körper eine gegenseitige Gleichgewichtslage haben, welche die Mittelpunkte jener Oscillationen angeben. Bei gasförmigen Körpern scheinen die Atome im Mittel in solchen Entfernungen von einander zu sein, dass eine gegenseitige Anziehung nicht mehr merklich ist, und diese Atome werden daher, da auf sie keine Kraft wirkt, sich mit der erhaltenen Geschwindigkeit geradlinig und gleichförmig fortbewegen, bis sie in der Nähe eines anderen Atoms angekommen durch die gegenseitige Abstossung der Aetherhüllen auf einander stossen und dann nach anderen Richtungen fortfliegen. Dabei ist aber eine Drehung der Atome um ihren Schwerpunkt nicht ausgeschlossen, auch bei den zusammengesetzten Gasen nicht die Bewegung der Bestandtheile eines Atoms um dessen jeweiligen Schwerpunkt[1]). Wie sich hieraus der Druck der Gase erklärt, zeigt Clausius in folgender Weise. Stehen zwei ebene Platten von sehr grossen Dimensionen in der dagegen sehr kleinen Entfernung h einander parallel gegenüber, zwischen welchen das Gas sich befindet, so erleidet jede dieser Platten von den sich bewegenden Lufttheilchen Stösse, diese werden von der Platte zurückgeworfen, und bewegen sich nun zu der anderen Platte, wenn sie nicht unterwegs schon auf andere Lufttheilchen treffen, welche ihre Bewegung wieder abändern. Statt dieser verwickelten Bewegungen kann man eine einfachere einführen,

[1]) Krönig, in Pogg. Annal. Bd. XCX, S. 315; u. Clausius, ebend. Bd. C S. 353.

indem man annimmt, dass jedes Atom so lange geradlinig fortfliegt, bis es die eine Platte trifft, und von den Störungen der Atome unter sich absieht. Ferner wird man die Sache so betrachten dürfen, als ob jedes Lufttheilchen an einer Platte unter demselben Winkel und mit derselben Geschwindigkeit zurückgeworfen werde, unter welchem es auftritt und welche es hierbei mitbringt. Endlich wird sehr wahrscheinlich die Geschwindigkeit der einzelnen Lufttheilchen eine sehr verschiedene sein; es wird aber in die Betrachtung die mittlere Geschwindigkeit eingeführt, für welche der ganzen Luftmasse die lebendige Kraft innewohnen würde, welche ihr in Wirklichkeit zukommt, wobei aber nur die fortschreitende Bewegung der Theilchen in Rechnung gezogen wird. Bewegt sich dann ein Lufttheilchen unter dem Winkel φ gegen die Normale der einen Platte, so ist die Länge ihres Weges von der einen Platte zur anderen $\frac{h}{\cos\varphi}$, und folglich, wenn u die oben bezeichnete mittlere Geschwindigkeit dieser Bewegung ist, $\frac{u\cos\varphi}{2h}$ die Zahl der in dieser Richtung von einem Lufttheilchen herrührenden Stösse in der Zeiteinheit. Für die Bewegungsrichtung muss man durchschnittlich annehmen, dass jede gleich oft vorkommt, und also wird die Anzahl der Lufttheilchen, welche durch die Kugelzone vom Halbmesser 1 zwischen den Winkeln φ und $\varphi + d\varphi$ in der Zeiteinheit gehen, zu allen welche in dieser Zeit an die Wand treffen sich wie der Inhalt dieser Zone zur Oberfläche der Halbkugel verhalten oder wie $2\pi \sin\varphi\, d\varphi : 2\pi$. Ist also n die Zahl aller vorhandenen Atome, so ist die Zahl derer, welche dem Winkelintervall φ bis $\varphi + d\varphi$ entsprechen, $n \sin\varphi\, d\varphi$ und daher die Zahl der von ihnen in der Zeiteinheit herrührenden Stösse $\frac{nu}{2h}\cos\varphi \sin\varphi\, d\varphi$.

Bei dem Stoss wird die zur Wand normale Geschwindigkeit $u\cos\varphi$ in die entgegengesetzte verwandelt, wozu ein Kraftantrieb gehört, welcher dem Atom die Geschwindigkeit $2u\cos\varphi$ in der letzten Richtung ertheilen würde, oder wenn m die Masse des Atoms ist, die Grösse der Bewegung $2mu\cos\varphi$, oder für die oben berechnete Zahl der Stösse $\frac{mnu^2}{h}\cos\varphi^2 \sin\varphi\, d\varphi$. Dieser Ausdruck von $\varphi = 0$ bis $\varphi = \frac{\pi}{2}$ integrirt giebt die Grösse der Bewegung, welche in der Zeiteinheit von der Wand allen an sie anstossenden Atomen ertheilt, wird gleich $\frac{mnu^2}{3h}$. Ist die Wand beweglich, so wird sie durch die Stösse nach aussen getrieben werden; um sie in ihrer Lage zu erhalten muss auf sie ein Gegendruck ausgeübt werden, welcher die eben berechnete Grösse der Bewegung in der Zeiteinheit hervorzubringen vermag, und welcher also gleich $\frac{mnu^2}{3h}$ ist. Nennt man a die Grösse der Fläche und ist der Druck auf ihre Flächeneinheit gleich dem Gewicht von p schweren Masseneinheiten, so ist

$$apg = \frac{mnu^2}{3h},$$

wo g die Beschleunigung der Schwere ist. ah ist das Volum der hier betrachteten Luftmenge, welches mit v bezeichnet, die Formel

$$p\,v = \frac{n\,m\,u^2}{3\,g}$$

giebt. Nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetz ist aber $p\,v = R\,(a + \theta)$, wo R eine Constante und θ die Temperatur, aber $a = 273^0$ C. ist. Daraus folgt die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung in dem Gase $\frac{1}{2}\,n\,m\,u^2 = C(a + \theta)$ gleich einer Constanten multiplicirt mit der Temperatur, diese vom absoluten Nullpunkt nämlich — 273^0 C. an gezählt. Wie gross die lebendige Kraft des Gases im Ganzen ist, bleibt aber unbestimmt, da neben der fortschreitenden Bewegung noch andere Bewegungen vorhanden sein können.

63. Die Versuche von Joule haben als die Arbeit, durch welche eine Wärmeeinheit hervorgebracht werden kann, d. h. 1 Kilogrm. Wasser von 0^0 auf 1^0 erwärmt werden kann, bei Comprimirung und Ausdehnung von Luft im Mittel 441 Kilogrm. gefunden; für die Arbeit, welche durch Reibung eine Wärmeeinheit hervorbringt 423,55 Kilogrm. Für die Arbeit, welche durch einen elektrischen Strom eine Wärmeeinheit giebt, hat Quintus Icilius 399 Kilogrm. gefunden. Schreibt man die Unterschiede dieser Zahlen den Beobachtungsfehlern zu, so kommt man zu dem Satz, dass zur Hervorbringung von einer Wärmeeinheit eine constante Arbeit, das Arbeitsäquivalent der Wärme erforderlich sei, und man nimmt dabei an, dass dieses Arbeitsäquivalent unabhängig von der Temperatur sei, bei welcher jene Wärmeeinheit gewonnen wird. Umgekehrt nennt man die Wärmemenge, welche durch die Arbeit Eins hervorgebracht werden kann, das Wärmeäquivalent der Arbeit. Wir werden weiter unten Gelegenheit haben, dieses Wärmeäquivalent noch aus anderen Erscheinungen zu bestimmen, und werden dabei Zahlen erhalten, welche mit den obigen nahe übereinstimmen, also die Annahme eines constanten Wärmeäquivalentes begünstigen.

64. Wird einem Körper, dessen Volum v, dessen Temperatur θ ist, und welcher allseitig einem Zuge S' unterworfen unter obigen Verhältnissen im Gleichgewicht ist, Wärme zugeführt, wobei also lebendige Kraft und Arbeit eines ihn berührenden Körpers auf ihn verwendet wird, und wird er zugleich neuen Zugkräften unterworfen, welche ihn ausdehnen und also eine äussere Arbeit auf ihn übertragen: so wird die Gesammtwirkung der übergeführten Wärme und der verwendeten Arbeit darin bestehen, dass die Theilchen des Körpers sich anders anordnen, was gewöhnlich mit einer Volumänderung verbunden ist, und dass die Theilchen eine andere lebendige Kraft annehmen, dass die Temperatur des Körpers sich ändert.

65. Wir verstehen in dem Folgenden unter Wärmeeinheit entgegen dem gewöhnlichen Gebrauch die Wärmemenge, welche der Arbeit Eins äquivalent ist. Um von ihr auf die gewöhnlich gebrauchte Wärmeeinheit überzugehen, hat man die in ersterer ausgedrückten Wärmemengen mit dem oben bestimmten Wärmeäquivalent der Arbeit zu multipliciren.

Ist nun Q die von einem Körper B auf den Körper A übergegangene Wärmemenge, und ist W die auf diesen verwendete Arbeit der äusseren Zugkräfte, so ist die Summe aller auf ihn verwendeten Arbeit und lebendiger Kraft gleich $Q + W$ und diese muss der in seinem inneren durch andere Anordnung der Theile geschehenen Arbeit mehr der Aenderung der lebendigen Kraft dieser Theile gleich sein. Ist diese letzte Summe gleich U, so ist $Q + W = U$ (1)

U wird eine Grösse sein, welche nur von dem Anfangszustande des betrachteten Körpers und seinem Endzustande abhängig ist, nicht aber von der Art und Weise wie er aus dem ersten in den zweiten Zustand übergegangen ist, da dies sowohl für die Arbeit gilt, welche zur Ueberwindung der Anziehungskraft der einzelnen Theilchen verwendet werden musste, wie für die Vermehrung der lebendigen Kraft der Theilchen, der Erhöhung der Temperatur.

66. Die auf den Körper A verwendete äussere Arbeit kann von mancherlei Art sein. Wir wollen hier nur den Fall betrachten, bei dem der Körper einem allseitigen gleichen Zuge S auf seine Oberfläche ausgesetzt ist, wobei S die auf die Einheit der Oberfläche kommende Zugkraft, die Spannung in dieser Oberfläche sein soll. Ist ein Druck auf die Oberfläche vorhanden, so ist S negativ. Wird durch diesen allseitigen Zug das Volum v des Körpers um dv vermehrt, so ist Sdv die Grösse der auf den Körper übertragenen äusseren Arbeit.

Unter einer solchen Spannung wird der Körper bei einer bestimmten Temperatur ein bestimmtes Volum einnehmen, und die drei Grössen S, v, θ werden von einander in der Weise abhängig sein, dass zwei davon unabhängige Veränderliche sind, die dritte aber durch diese beiden bestimmt ist. Wir wählen als die dritte S und betrachten v und θ als unabhängige Veränderliche. Volum und Temperatur charakterisiren im Allgemeinen den Zustand eines Körpers. Doch können auch Fälle vorkommen, in welchen bei demselben Volum und bei derselben Temperatur noch verschiedene Zustände denkbar sind, wie z. B. beim Schmelzen. Solche Aenderungen des Zustandes schliessen wir vorerst aus unseren Betrachtungen aus, und setzen also voraus, U sei eine Function von v und θ allein.

67. Lässt man nun in einem Zustande des Körpers, wie er bei (1) vorausgesetzt ist, die Temperatur um $d\theta$ und das Volum um dv wachsen, so ergiebt sich die hierzu zuzuführende Wärmemenge dQ aus

$$dQ + Sdv = \frac{dU}{d\theta}\, d\theta + \frac{dU}{dv}\, dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Aendert sich nur die Temperatur, so erhält man hieraus

$$\frac{dQ}{d\theta} = \frac{dU}{d\theta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (a)$$

und dies ist, was man die specifische Wärme des Körpers bei constantem Volum nennt, wenn die Masse des Körpers gleich 1 ist, was für das Folgende voraus gesetzt werden soll; sie heisse c, woraus also

$$\frac{dU}{d\theta} = c \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Aendert sich dagegen nur das Volum und die Temperatur nicht, so hat man

$$\frac{dQ}{dv} + S = \frac{dU}{dv} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (b)$$

Die specifische Wärme bei constantem Zuge oder Druck, welche c_1 heissen soll, erhält man aus (2), wenn man die Bedingung des constanten Zuges einführt oder

$$0 = \frac{dS}{dv}\, dv + \frac{dS}{d\theta}\, d\theta,$$

woraus man $\frac{dv}{d\theta}$ zu nehmen hat. Nennt man δ den thermischen Ausdehnungscoëfficienten des Körpers d. h. die Volumsvermehrung, welche

das Volum 1 durch eine Temperaturerhöhung um 1° bei constantem Zuge S erleidet, so ist das hier gebrauchte $dv = v\delta\, d\theta$ und also

$$c_1 = \left(\frac{dU}{dv} - S\right) v\delta + c \text{ oder } \frac{dU}{dv} - S = \frac{c_1 - c}{v\delta} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

und $$\frac{dS}{d\theta} = - v\delta \frac{dS}{dv}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die Formel (4) lässt sich so aussprechen. Wird ein Körper bei constantem Druck um 1° C. erwärmt, so ist die hierbei geleistete innere Arbeit, weniger der von aussen auf ihn verwendeten, gleich der Differenz der beiden specifischen Wärmen.

Aus (a) und (b) lässt sich noch U eliminiren, indem man (a) nach v und (b) nach θ ableitet, und dann beide Gleichungen subtrahirt. Man erhält so $$\frac{d\left(\frac{dQ}{d\theta}\right)}{dv} - \frac{d\left(\frac{dQ}{dv}\right)}{d\theta} - \frac{dS}{d\theta} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Die beiden ersten Glieder heben sich nicht auf, weil Q keine Function von v und θ ist; in der Gleichung (1) ist nämlich die äussere Arbeit W eine ganz willkürliche, und daher ihre Differenz von U, welches eine Function von v und θ ist, ebenfalls eine ganz willkührliche.

Ohne sogleich auf die nähere Erklärung der Gleichung (6) einzugehen, wenden wir die entwickelten Formeln zuerst auf Gase an.

Für ein vollkommenes Gas gilt das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz; es ist $$pv = R\,(a + \theta),$$
wo p der Druck, unter welchem das Gas steht $= - S$ ist, R eine Constante für ein bestimmtes Gas und $a = \frac{1}{0{,}003665} = 273$ nahezu. Daraus erhält man nach Formel (4), indem man für $v\delta$ oder $\frac{dv}{d\theta}$ bei constantem p seinen Werth $\frac{R}{p}$ setzt,

$$c_1 - c = \frac{R}{p}\frac{dU}{dv} + R. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Setzt man nun voraus, dass in den vollkommenen Gasen eine Aenderung des Volums ohne eine innere Arbeit vollzogen werde, oder dass keine Anziehung zwischen den einzelnen Gastheilen mehr merklich sei, so wird $\frac{dU}{dv}\,dv$ oder $\frac{dU}{dv} = 0$ und also

$$c_1 - c = R. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

Ist für atmosphärische Luft der Werth von R gleich R_a, so ist er für ein Gas gegen Luft von specifischem Gewicht s gleich $\frac{R_a}{s}$, und man hat also für jedes beliebige Gas $s\,(c_1 - c) = R_a$, ... (9)
d. h. die Differenz der beiden specifischen Wärmen ist, bezogen auf gleiche Volume verschiedener Gase, gleich gross. Legt man das Meter als Einheit der Länge und den Druck von einem schweren Kilogramm als Einheit der Kraft zu Grunde, so wird $R_a =$ 29,272. Die specifische Wärme der atmosphärischen Luft ist nach Regnault bei constantem Druck $=$ 0,2377; das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen ist nach den Versuchen über die Schallgeschwindigkeit gleich 1,411; daraus ergiebt sich die specifische Wärme

bei constantem Volum = 0,1682. Diesen Bestimmungen liegt die Wärmeeinheit zum Grunde, welche die Masseneinheit Wasser um 1° C. erwärmt; um zu den oben gebrauchten Wärmeeinheiten zu gelangen, hat man diese Zahlen mit dem Wärmeäquivalent der Wärme zu dividiren. Dies sei A, so wird $\frac{0,0695}{A} = 29,272$, woraus $A = 0,00238$ oder $\frac{1}{A} = 421$ wird. Die erste Zahl sagt, mit der Arbeit 1 Kilogrm. kann man 0,00238 Kilogrm. Wasser um 1° C. erwärmen, und die zweite um 1 Kilogrm. Wasser um 1° C. zu erwärmen bedarf man der Arbeit 421 Kilogrm. Man sieht wie nahe diese letzte Zahl mit der von Joule bei seinen genauesten Versuchen denen über die Erwärmung durch Reibung übereinstimmt. Diese Uebereinstimmung ist zugleich eine neue Stütze für die Ansicht, dass zur Ausdehnung der Gase keine innere Arbeit verwendet wird.

Die erste Betrachtung über das mechanische Aequivalent der Wärme von Mayer in Heilbron (1842) ward im Wesentlichen nach der obigen Rechnungsweise ausgeführt. Mayer sprach zuerst aus, dass Wärmeerregung und mechanische Arbeit äquivalent seien, und eine in das andere umgesetzt werden könne.

Aus der Formel (8) folgt noch, so weit sie zulässig ist, dass die Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volum unabhängig von der Temperatur und dem Druck ist.

Die Gleichung (6) wird mit den hier eingeführten Bezeichnungen

$$\frac{dc}{dv} - \frac{d\left(\frac{dU}{dv} + p\right)}{d\theta} + \frac{dp}{d\theta} = 0 \text{ oder } \frac{dc}{dv} = \frac{d^2 U}{d\theta\, dv};$$

ist nun wie oben als für ideelle Gase gültig angenommen wurde $\frac{dU}{dv} = 0$, so ist $\frac{dc}{dv} = 0$, d. h. die specifische Wärme eines Gases bei constantem Volum ist von dem Volum, welches dieses Gas einnimmt, oder von der Dichte des Gases unabhängig. Dasselbe muss dann, weil $c_1 - c$ constant ist, auch von c_1 gelten.

Ist die in dem Gase vorhandene lebendige Kraft der Temperatur, diese vom absoluten Nullpunkt an gezählt, proportional, so ist auch $c = \frac{dU}{d\theta} = \frac{d\,c(a + \theta)}{d\theta}$ und also constant. Dann sind sowohl c als c_1 für Druck und Temperatur constant. Die neueren Versuche von Regnault haben dies in der Erfahrung nachgewiesen.

Die Function U, von Kirchhof die Wirkungsfunction des betrachteten Körpers genannt, wird für die ideellen Gase

$$U = c\,(a + \theta) \qquad (10)$$

69. Wir gehen nunmehr zu dem zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie über, welchen zuerst S. Carnot[1]) aufstellte. Dazu betrachten wir einen Körper, mit welchem wir verschiedene Aenderungen vornehmen, und ihn schliesslich wieder in seinen Anfangszustand bringen.

1. Der Körper, welcher K heisse, werde von der Temperatur θ auf die niedrigere θ_1 gebracht, indem er einer Spannung ausgesetzt wird, ohne dass Wärme dem Körper von der Umgebung zufliesse oder

[1]) Reflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824.

an diese abgebe. Es wird hierbei das Volum und die Temperatur des Körpers sich ändern und eine Arbeit auf ihn verwendet werden müssen.

2. Der Körper K werde nun mit einem zweiten K_1 von der constanten Temperatur θ_1 in Berührung gebracht und ausgedehnt, wobei seine Temperatur durch Zufluss von Wärme von dem K_1 auf θ_1 erhalten wird. Die hierbei von K_1 auf K übergegangene Wärmemenge heisse Q_1; bei dieser Aenderung wird ausserdem eine weitere äussere Arbeit auf den Körper übertragen.

3. Man trenne nun den Körper K von K_1 und lasse ihn sich noch weiter ausdehnen, ohne dass ein umgebendes Mittel Wärme an ihn abgebe, oder er Wärme nach Aussen abgebe. Die Temperatur sinke auf θ_2, und hierbei wird abermals Arbeit auf den Körper K übertragen.

4. Man setze den Körper mit einem dritten Körper K_2 mit der constanten Temperatur θ_2 in Berührung, und lasse ihn nun durch passende Abnahme des äusseren Zuges sich zusammenziehen. Er wird hierbei Arbeit nach aussen abgeben, und damit seine Temperatur θ_2 bleibe, wird von ihm Wärme an den Körper K_2 abgegeben werden. Dies setze man so lange fort bis die früher aufgenommene Wärmemenge Q_1 wieder abgegeben ist.

5. Man trenne nun K von K_2 und lasse ihn ferner sich zusammenziehen, ohne Wärme-Zufluss oder -Abfluss, bis seine Temperatur wieder die anfängliche θ geworden ist. Hierbei wird wieder eine Arbeit nach aussen abgegeben.

6. Man bringe nun den Körper mit einem vierten Körper K_3 von der constanten Temperatur θ in Berührung, und lasse ihn sich ausdehnen bis sein Volum bei der Temperatur θ wieder das anfängliche geworden ist. Dabei wird dem Körper K Wärme zufliessen, diese sei Q, und zugleich wird Arbeit auf ihn verwendet werden.

Der Körper ist durch diese sechs Operationen wieder in seinen Anfangszustand gebracht; die inneren Arbeiten werden sich ausgeglichen haben, und die lebendige Kraft seiner Theilchen wird wieder die anfängliche sein. Es ist ihm die Wärmemenge $Q_1 - Q_1 + Q$ zugeführt und eine Summe von positiven und negativen Arbeiten auf ihn verwendet worden. Heisst diese letzte Summe der Arbeiten W, so ist nach der Gleichung (1)

$$Q + W = 0. \qquad (11)$$

Ist hier Q positiv, so ist W negativ d. h. es ist auf den Körper nicht Arbeit verwendet worden, sondern es ist eine äussere Arbeit äquivalent mit der verbrauchten Wärme gewonnen worden; diese verwendete Wärme ist hierbei in Arbeit umgesetzt worden. Dabei geht, wie man sieht, die Wärmemenge Q_1 von dem Körper K_1 mit der Temperatur θ_1 auf den kälteren Körper K_2 mit der Temperatur θ_2 über.

Man kann nun diesen Kreisprocess auch in der Weise umkehren, dass man zuerst den Körper K mit dem Körper K_3 mit derselben Temperatur θ zusammenbringt und ihn durch Verminderung der Spannung sich zusammenziehen lässt, bis die Wärmemenge Q von K auf K_3 übergegangen ist, wobei eine Arbeit nach aussen abgegeben wird, und dann ebenso die Aenderungen 5, 4, 3, 2, 1 in umgekehrter Weise folgen lässt, wobei also in (4) die Wärmemenge Q_1 von K_2 bei der Temperatur θ_2 auf K übergeführt und bei (2) dieselbe Wärmemenge Q_1 von K auf K_1 bei der höheren Temperatur θ_1 übergeführt wird. Bei diesem Kreisprocess ist schliesslich eine Arbeit auf den Körper K über-

tragen, und dafür die äquivalente Wärmemenge Q gewonnen, zugleich aber wird die Wärmemenge Q_1 von dem kälteren Körper K_2 auf den wärmeren K_1 übergegangen sein.

Nimmt man statt des hier gebrauchten Körpers einen anderen L und lässt die Temperaturen und auch Q dasselbe sein, so muss nach der obigen Gleichung auch die gewonnene Arbeit — W dieselbe sein, wie bei dem ersten Körper. Würde nun bei diesem Körper Q_1 ein anderes sein als bei dem mit K vorgenommenen Process, etwa grösser $= Q_1^1$, so könnte man mit K den beschriebenen Kreisprocess durchmachen, würde hierbei die Arbeit — W gewinnen; diese Arbeit könnte man dann auf den zweiten Körper L in der umgekehrten Weise verwenden, wodurch man die zuerst verbrauchte Wärme Q wieder gewinnen würde und alles wie anfänglich würde, nur wäre bei dem Process mit K die Wärmenge Q_1 von dem Körper K_1 auf K_2 d. h. von dem wärmeren zum kälteren übergegangen, während bei dem zweiten Process mit L die Wärme Q_1^1 also mehr von dem kälteren Körper zum wärmeren übergegangen wäre, ohne dass Wärme oder Arbeit schliesslich verbraucht ist. Diese beiden Processe könnte man mit diesen beiden Körpern beliebig oft in derselben Weise wiederholen, und also ohne allen Aufwand an Wärme oder Arbeit eine beliebige Menge Wärme aus dem kälteren in den wärmeren Körper bringen. Dies entspricht unseren Kenntnissen von der Art wie die Wärme von dem wärmeren zum kälteren Körper übergeht nicht, und wir müssen daher annehmen, dass $Q_1^1 = Q_1$ ist, welches auch die beiden Körper K und L sind.

Es wird immer, wenn die Wärmemenge Q in Arbeit umgesetzt wird, zugleich eine bestimmte Wärmemenge Q_1 von der Temperatur θ_1 auf die niedrigere θ_2 übergeführt, und dabei ist Q_1 ganz unabhängig von der Natur des Körpers, durch welchen jene Umsetzung von Wärme in Arbeit erfolgt, wenn nur dieser Körper sich schliesslich wieder in seinem Anfangszustand befindet. Es ist also ein solcher Wärmeübergang der Verwandlung von Wärme in Arbeit äquivalent. Dies ist der Carnot'sche Satz mit der von Clausius[1]) darin vorgenommenen Aenderung, welche die Aequivalenz von Arbeit und Wärme bedingte.

70. Die Wärmemenge Q, welche bei der Temperatur θ zu dem Körper K zuströmen muss, um bei ihrem Umsetzen in Arbeit von dem Uebergang der Wärmemenge Q_1 von der Temperatur θ_1 auf θ_2 begleitet zu sein, hängt von der Temperatur θ ab. Ist Q' die Wärmemenge, welche bei der Temperatur θ' zuströmend, denselben Uebergang der Wärme Q_1 von θ_1 auf θ_2 bedingt, wenn sie in Arbeit umgesetzt wird, so wird man den ersten Kreisprocess wie oben vornehmen und ihn in dem wiederholten (1) so weit fortsetzen können, bis die Temperatur des dort betrachteten Körpers θ' geworden ist. Reiht man nun den zweiten Kreisprocess in umgekehrter Richtung an, indem man Arbeit auf den Körper verwendet und dabei Wärmemenge Q' gewinnt, wobei die Wärmemenge Q_1 von θ_2 auf θ_1 übergeht, so wird schliesslich die Wärmemenge $Q - Q'$ in Arbeit umgesetzt und dabei die Wärmemenge Q' von θ auf θ' übergegangen sein. Man sieht also, die Arbeit, welche gewonnen wird, wenn dieselbe Wärmemenge Q_1 um dieselbe Temperatur sinkt, ist abhängig von der Temperatur bei der die

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 481.

der Arbeit äquivalente Wärmemenge dem Körper zugeführt wird. Diesen Satz kann man, da Q und Q_1 einander proportional sein müssen, durch

$$Q\,f(\theta) = Q_1\,F(\theta_1, \theta_2)$$

ausdrücken, wo f und F zwei Functionszeichen sind. Ebenso hat man

$$Q'\,f(\theta') = Q_1\,F(\theta_1, \theta_2)$$

und also $Q\,f(\theta) = Q'\,f(\theta')$. Dann aber hat man noch nach dem Obigen $\quad Q - Q'\,f(\theta) = Q'\,F(\theta, \theta')$.

Setzt man hier statt $Q\,f(\theta)$ seinen Werth $Q'\,f(\theta')$, so wird diese Gleichung $\quad f(\theta') - f(\theta) = F(\theta, \theta')$,

womit die erste dieser Gleichungen wird

$$Q f(\theta) = Q_1\,[f(\theta_2) - f(\theta_1)] \quad \ldots\ldots\ldots \quad (12)$$

und hierbei muss $f(\theta)$ eine für alle Körper gleiche Function von θ sein. Der Einfachheit wegen bezeichnen wir diese in dem Folgenden mit $\frac{1}{T}$. Die obige Gleichung schreibt sich damit

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_1}{T_2} = 0. \quad \ldots\ldots\ldots \quad (13)$$

Diese kann man so betrachten. Bei dem oben angegebenen Kreisprocess wurden die Wärmemengen Q und Q_1 dem Körper bei den Temperaturen θ und θ_1 zugeführt, dagegen Q_1 bei der Temperatur θ_2 abgeleitet. Sind also bei einem beliebigen Kreisprocess Wärmemengen aufgenommen in Arbeit verwandelt, oder beliebig wieder abgegeben worden, so wird die Summe

$$\frac{Q}{T} + \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \cdots = \sum \frac{Q}{T},$$

in welcher die aufgenommenen Wärmemengen als positiv, die abgegebenen aber als negativ zu betrachten sind, wenn der Kreisprocess wie der obige umkehrbar ist, gleich Null sein müssen. Die obige Ableitung setzt voraus, dass die Wärmeübergänge immer nur bei constanter Temperatur stattfinden. Wäre dies nicht der Fall, so könnte man obige Summe durch das Integral

$$\int \frac{dQ}{T} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (14)$$

ersetzen, welches für jeden umkehrbaren Kreisprocess, oder für jede Reihe von solchen gleich Null sein müsste. Wird also einem Körper bei beliebig veränderlicher Temperatur Wärme zu- oder abgeführt, und werden dabei beliebige äussere Arbeiten von ihm gewonnen oder auf ihn verwendet, wird der Körper aber endlich wieder in seinen Anfangszustand gebracht, so ist die Summe aller ihm zugeführten Wärme, diese dividirt durch den jedesmaligen Werth von T, für den ganzen Kreisprocess gleich Null.

71. Lässt man die Masse 1 eines Körpers, deren Volum v und deren Temperatur θ sei, welche unter dem allseitigen Zuge S steht, sich um dv ausdehnen, und soll hierbei die Temperatur θ bleiben, so hat man hierbei Wärme zuzuführen; sie sei dQ; die auf den Körper verwendete Arbeit ist $S\,dv$. Erhöht man nun die Temperatur des Körpers um $d\theta$ ohne Volumsänderung, so ist hierzu die Wärmemenge $c\,d\theta + \frac{dc}{dv}\,dv\,d\theta$ erforderlich, wo c die specifische Wärme des Körpers bei constantem Volum ist, wenn dieses $= v$ ist.

Erwärmt man dagegen den Körper zuerst bei dem Volum v von

θ auf $\theta + d\theta$, so ist hierzu die Wärmemenge $c\,d\theta$ erforderlich, und die Spannung muss auf $S + \frac{dS}{d\theta}\,d\theta$ erhöht werden. Dehnt man nun den Körper um dv aus, indem seine Temperatur bleibt, so wird hierzu die Arbeit $\left(S + \frac{dS}{d\theta}\,d\theta\right)dv$ und eine Wärmezufuhr dQ_1 erfordert werden. Schliesst man nun diesen zweiten Process rückwärts an den ersten an, so hat man einen Kreisprocess wie die obigen ausgeführt, und dabei ist $dQ + \frac{dc}{dv}\,dv\,d\theta - dQ_1$ zugeführt und die Arbeit $-\frac{dS}{d\theta}\,d\theta\,dv$ auf den Körper verwendet worden, also (11)

$$\frac{dc}{dv}\,dv\,d\theta + dQ - dQ_1 - \frac{dS}{d\theta}\,d\theta\,dv = 0.$$

Dies ist nichts anderes als die Gleichung (6). Es ist nämlich $c = \frac{dQ}{d\theta}$ und $dQ = \frac{dQ}{dv}\,dv$ und $dQ_1 = \frac{dQ}{dv}\,dv + \frac{d\,\frac{dQ}{dv}\,dv}{d\theta}\,d\,\theta$ mit den dort gebrauchten Bezeichnungen.

Die hier in Arbeit umgesetzte Wärmemenge ist $\left(\frac{d\,\frac{dQ}{d\theta}}{dv} - \frac{d\,\frac{dQ}{dv}}{d\theta}\right)dv\,d\theta$, welche gleich $\frac{dS}{d\theta}\,d\theta\,dv$, und die von der Temperatur θ auf $\theta + d\theta$ übergeführte Wärme $\frac{dQ}{dv}\,dv$. Die Gleichung (12) giebt damit

$$\frac{1}{T}\,\frac{dS}{d\theta}\,d\theta\,dv = \frac{dQ}{dv}\,dv\left[\frac{1}{T + dT} - \frac{1}{T}\right]$$

oder
$$\frac{dS}{d\theta}\,d\theta = -\,\frac{1}{T}\,\frac{dQ}{dv}\,dT,$$

und wenn man für $\frac{dQ}{d\theta}$ seinen Werth aus (b) setzt,

$$\frac{dS}{d\theta} = -\left(\frac{dU}{dv} - S\right)\frac{\frac{dT}{d\theta}}{T}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

Da $\frac{dS}{d\theta} = \frac{dS}{dT}\cdot\frac{dT}{d\theta}$, so kann man hierfür auch schreiben

$$\frac{dS}{dT} = -\left(\frac{dU}{dv} - S\right)\cdot\frac{1}{T} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

72. Nimmt man die als sehr wahrscheinlich zu bezeichnende Hypothese an, dass bei vollkommenen Gasen $\frac{dU}{dv} = 0$ sei, so wird diese Gleichung für solche Gase $\frac{dS}{S} = \frac{dT}{T}$.

Es ist aber $S = -p = -\,\frac{R\,(a + \theta)}{v}$ und dp, wenn v constant

bleibt, gleich $\frac{R}{v}\,d\theta$, daher diese Gleichung

$$\frac{d\theta}{a+\theta} = \frac{dT}{T} \text{ oder } T = B\,(a+\theta),$$

wo B die Integrationsconstante ist. Da in den zur Bestimmung von T dienenden Gleichungen dieses in allen Gliedern als Nenner vorkommt, so kann es beliebig vielmal genommen werden, ohne diese Gleichungen zu stören; man kann also für B den einfachsten Werth, nämlich 1 nehmen, und hat dann T gleich der absoluten Temperatur.

73. Damit wird die Gleichung (15)

$$(a+\theta)\,\frac{dS}{d\theta} = -\left(\frac{dU}{dv} - S\right) \quad \ldots\ldots \quad (17)$$

Setzt man hier noch für $\frac{dU}{dv} - S$ seinen Werth aus (4), so erhält man

$$\frac{dS}{d\theta} = -\,\frac{c_1 - c}{v\delta\,(a+\theta)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (18)$$

und aus (5) erhält man noch

$$\frac{dS}{dv} = \frac{c_1 - c}{v^2\,\delta^2\,(a+\theta)} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (19)$$

Damit wird die Spannungsänderung, welche mit einer Volumsänderung dv und einer gleichzeitigen Temperaturerhöhung $d\theta$ verbunden ist:

$$dS = \frac{c_1 - c}{v^2\,\delta^2\,(a+\theta)}\,(dv - v\delta\,d\theta) \quad \ldots\ldots \quad (20)$$

Bei Anwendung dieser Formel muss man aber nicht vergessen, dass unsere ersten Ableitungen sich nur auf solche Aenderungen des Körpers beziehen, welche durch die Volumsänderung und Temperaturerhöhung vollständig bestimmt sind.

Eliminirt man aus der Gleichung (18) und aus der Bedingung, dass Wärme weder zu noch abströme: $0 = c\,d\theta + \left(\frac{dU}{dv} - S\right)dv$,

oder aus (4) $\qquad 0 = c\,d\theta + \frac{c_1 - c}{v\delta}\,dv,$

die Volumsvergrösserung dv, so erhält man

$$dS = -\,\frac{c_1}{v\delta\,(a+\theta)}\,d\theta \quad \ldots\ldots\ldots \quad (21)$$

für die Zunahme der Spannung, welche ohne Wärmezufluss eine Temperaturerhöhung $d\theta$ ergiebt.

74. Oben ist die Function $T = a + \theta$ bestimmt aus der Annahme, dass bei vollkommenen Gasen $\frac{dU}{dv} = 0$ sei, was darauf hinaus kommt, dass bei diesen Gasen keine Anziehung der Theile mehr merklich ist. W. Thomson hat in Verbindung mit J. P. Joule eine Versuchsreihe eigens zur Bestimmung dieser Function angestellt [1]). Comprimirte wasser- und kohlensäurefreie Luft wurde durch eine in Wasser getauchte spiralförmige Kupferröhre getrieben, so dass sie die Temperatur des Wassers annahm; dann gelangte sie durch eine enge Oeffnung oder durch die Poren einer Lederscheibe, später eines Baumwollen-

[1]) Philos. Trans. 1853, p. 357 u. 1854, p. 321. Die erste Abhandlung auch in Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 576.

pflockes, noch später durch Massen von Watte oder Seide, eingeschlossen in eine Röhre von Buchsbaumholz und zusammengepresst zwischen zwei durchlöcherten Messingplatten in eine Ausströmungsröhre, in welcher ihre Temperatur untersucht wurde. Die Luft trat aus dem Pflock vollkommen ruhig und ohne Geräusch hervor und in ein Gasometer, in welchem ihr Volum und ihr Druck gemessen wurde. Diese Versuche, welche in grossem Maassstabe ausgeführt wurden — eine Dampfmaschine trieb etwa 12000 Cub.-Zoll Luft in der Minute durch die Röhre — zeigten eine kleine Abkühlung der austretenden Luft. Für atmosphärische Luft wurden folgende Mittelzahlen erhalten.

Druck der Luft in Pfunden auf 1 Quadratzoll		Temperaturen		Abkühlung	$\frac{\delta}{p - p'}$
vor den Pflk. $= p$.	hinter diesem $= p'$.	des Bades C.	der austretenden Luft C.	δ.	
20,969	14,624	17,006°	16,898	0,108	0,0170
22,678	14,540	20,125	19,979	0,146	0,0179
35,993	14,577	17,744	17,390	0,354	0,0165
33,309	14,692	18,975	18,610	0,365	0,0196
54,456	14,591	17,809	17,102	0,707	0,0177
79,250	14,793	15,483	14,373	1,110	0,0172
92,004	22,814	12,734	11,701	1,033	0,0174

Die Menge der Luft, welche bei den einzelnen dieser Versuche durch den Pflock getrieben wurde, betrug zwischen 11766 Cub.-Zoll, und 3071 Cub.-Zoll in der Minute.

Die beobachtete Abkühlung ist sehr genau dem Pressungsunterschiede auf beiden Seiten des Pflockes proportional, und beträgt im Mittel für 1 Pfund Druckunterschied 0,0176° C. Ebenso finden die Beobachter 0,0779 für Kohlensäure und für Wasserstoffgas 0,0014, welch letzteres Resultat die Beobachter aber nur mit einigem Rückhalte geben. Für einen Druckunterschied von einer Atmosphäre betragen diese Zahlen 0,26 bei atmosphärischer Luft, 1,15 für Kohlensäure und nur 0,02 für Wasserstoffgas. Bei höherer Temperatur war die Abkühlung beträchtlich kleiner, so bei atmosphärischer Luft für den Druckunterschied ein Pfund bei 91,328° nur 0,0140 und für Kohlensäure bei 91,516° nur 0,0479.

Dass diese Abkühlung bei Wasserstoff sogar klein und unsicher wird, dass sie bei Kohlensäure viel grösser als bei atmosphärischer Luft ausfällt, und dass sie mit der Temperatur abnimmt, deutet darauf hin, dass sie bei einem vollkommenen Gase gar nicht eintreten würde.

Auf die Luft wurde ein Druck p ausgeübt und unter diesem Drucke ein Volum v durch den Pflock gertieben, also die Arbeit pv auf dieselbe verwendet; auf der andern Seite wurde der Druck p' durch den Raum v', welchen das Gas dort einnahm, zurückgedrückt, also die Arbeit $p' v'$ dort nach aussen abgegeben. Bleibt aber die Temperatur für ein vollkommenes Gas dieselbe, so ist nach dem Mariotte'schen Gesetze $pv = p'v'$, und die verwendete und abgegebene Arbeit heben sich also auf. Die Geschwindigkeiten des Gases auf beiden Seiten des Pflockes verhalten sich wie $v : v'$, und also die lebendigen Kräfte dieser fortschreitenden Bewegung wie $v^2 : v'^2$. Dadurch sollte, abgesehen von

allem Uebrigen, eine Abkühlung eintreten. Sie ist aber wie sich leicht berechnet, sehr unbedeutend gegen die oben beobachtete etwa der beim Wasserstoffgas beobachteten gleich. In den engen Canälen des Pflockes wird Arbeit oder lebendige Kraft durch Reibung aufgezehrt, dadurch aber ihr Aequivalent an Wärme gewonnen und der Luft mitgetheilt. Diese beiden Grössen heben sich also ebenfalls auf.

Schreibt man nun die Gleichung (16) in die Form

$$\frac{dU}{dv} = S - T\frac{dS}{dT} = -T^2\frac{d\frac{S}{T}}{dT} = T^2\frac{d\frac{p}{T}}{dT},$$

so erhält man für constante Temperatur hieraus

$$U - U_0 = T^2 \int \frac{d\frac{p}{T}}{dT} dv \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(m)}$$

Nun ist nach dem Obigen die Summe der auf die Luft verwendeten Arbeiten und der zugeführten Wärme gleich Null. Es muss also auch

$$\frac{d\frac{p}{T}}{dT} = 0 \text{ oder } p = KT$$

sein, was mit $p = \frac{R(a + \theta)}{v}$ giebt T proportional mit $(a + \theta)$ wie oben, was also durch die Versuche von Thomson und Joule bestätigt wird. Für eine Temperaturabnahme würde aber die Gleichung m nicht mehr gelten.

Für die Gase, bei welchen eine Temperaturabnahme θ' beobachtet wurde, muss man dem ausgeflossenen Gase noch die Wärmemenge $c\,\theta'$ auf die Masseneinheit zuführen, um die Gleichung (m) anwenden zu können. Dort hat man daher

$$c\,\theta' = (a + \theta)^2 \int \frac{d\frac{p}{a+\theta}}{d\theta} dv,$$

und hier kann also p nicht mehr proportional mit $a + \theta$ sein, weil damit die rechte Seite der Gleichung Null würde.

Thomson verfolgt dieses noch weiter, indem er die Abweichung der Gase von dem Mariotte'schen Gesetze, welche hiernach stattfinden muss, aus den Regnault'schen Versuchen passend zu bestimmen suchte.

75. Die Formel (21) hat für Flüssigkeiten zuerst W. Thomson aufgestellt; sie gilt unter der oben gegebenen Beschränkung für jeden Körper. Joule hat die Formel einer experimentellen Untersuchung unterworfen, indem er Wasser und Oel, das erste Pressungen von 15 bis 25 Atmosphären unterwarf, das letzte von 8 bis 25 Atmosphären und dabei die Erwärmungen beobachtete. Er berechnet Zahlen, welche mit den beobachteten ziemlich gut übereinstimmen, giebt aber nicht an, wie er diese berechnet hat; mit den genauesten Werthen der in Formel (21) vorkommenden Grössen erhält man Zahlen, welche ziemlich weit von den beobachteten abstehen; nur darin treffen sie zusammen, dass für Temperaturen nahe bei Null beim Wasser eine Zusammendrückung Abkühlung hervorruft, bei höheren Temperatur dagegen Erwärmung.

Die Formel (19), welche für constante Temperaturen gilt, kann man dazu benutzen, um die Differenzen der specifischen Wärme für Flüssigkeiten zu berechnen, deren Zusammendrückbarkeit und deren thermische Ausdehnung bekannt ist. Um von den hier gebrauchten Wärmeeinheiten auf die gewöhnlich gebrauchten überzugehen, hat man in obiger Formel noch links mit A dem Wärmeäquivalent die Arbeitseinheit zu multipliciren. Nimmt man für die Arbeit 1 Kilogrammmeter und die 100theilige Thermometerscale $A = 0{,}0023752$, und für Quecksilber nach den Versuchen von Regnault und der Rechnung von Grassi bei 0° die Zusammendrückbarkeit durch eine Atmosphäre gleich $0{,}00000295 = -\frac{dv}{v}$; die Ausdehnung des Volums 1 bei Erwärmung um 1° oder $\delta = 0{,}000179007$; v für Meter und Kilogramm $= \frac{1}{13596}$; $dS = -10333$ Kilogr., so wird $c_1 - c = 0{,}005367$, was mit $c_1 = 0{,}03332$ die specifische Wärme des Quecksilbers für constantes Volum $c = 0{,}02795$ giebt.

Für Wasser ist nach Kopp zwischen 0° und 25°:

$$v = v_0\,(1 - \alpha\theta + \beta\theta^2 - \delta\theta^3),$$

wobei $\alpha = 0{,}000061045$; $\beta = 0{,}000007783$; $\delta = 0{,}00000003734$ ist. Damit erhält man

$$v\delta = \frac{dv}{d\theta} = v_0\,(-\alpha + 2\beta\theta + 3\delta\theta^2),$$

und also für 0° daraus $\delta = \alpha$; v_0 ist dabei 0,001 Kilogr.

Die Zusammendrückbarkeit ist nach Grassi bei 0° gleich 0,000503 für eine Atmosphäre Druck. Damit erhält man $c_1 - c = 0{,}000496$, was mit $c_1 = 1$ giebt $c = 0{,}999504$.

Es ist aber sehr wahrscheinlich, dass beim Wasser in der Nähe von 0° noch andere Verschiebungen als die hier betrachteten bei der Erwärmung vorkommen, so dass diese Zahl nicht als sehr verlässig erscheint.

Für 25° erhält man $c_1 - c = 0{,}01005$; c_1 ist nach Regnault 1,00156, daher $c = 0{,}99151$.

76. Schreibt man die Formel (17) in die Form

$$\frac{dU}{dv} = S - (a + \theta)\frac{dS}{d\theta} = -(a+\theta)^2\,\frac{d\frac{S}{a+\theta}}{d\theta},$$

oder

$$U = U_0 - (a+\theta)^2 \int_{v_0}^{v} \frac{d\frac{S}{a+\theta}}{d\theta}\,dv \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

worin U_0 die Wärmemenge ist, welche von irgend einem Anfangszustande an erforderlich ist, um die Masse 1 des betrachteten Körpers auf das Volum v_0 und die Temperatur θ zu bringen, wobei die etwa auf den Körper übertragene oder von ihm abgegebene Arbeit, auf Wärme reducirt, zu der zugeführten Wärme addirt oder von ihr subtrahirt ist; U ist dieselbe Grösse für den Endzustand v und θ.

Für einen Körper, welcher sein Volum nicht ändert, ist

$$U - U_0 = \int^{\theta} c\,d\theta.$$

Diese Formeln wollen wir auf die specielle Betrachtung einiger Körper anwenden.

77. Schmelzen. Denkt man sich die Masse 1 zusammengesetzt aus m flüssigem Körper, und $1 - m$ desselben Körpers in festem Zustande, beide bei der Temperatur des Schmelzens, ist w das Volum der Masse 1 des Körpers im flüssigen Zustande und w_1 im festen, so ist das Volum des Gemenges $v = mw + (1 - m)\, w_1 = m(w - w_1) + w$, und also $dv = (w - w_1)\, dm$. Dies giebt in die Gleichung (22) substituirt, da hier S und θ von v nicht abhängen:

$$U - U_0 = -(a + \theta)^2 \frac{d \frac{S}{a + \theta}}{d\theta} (w - w_1)\, m,$$

als die Wärmemenge, welche zum Schmelzen der Masse m des festen Körpers nothwendig ist.

Ist L die latente Wärme des hier betrachteten flüssigen Körpers, und steht dieser unter dem Drucke $p = -S$, so ist L die von aussen bei dieser Schmelzung für die Masseneinheit zugeflossene Wärme, und $U - U_0$ ist daher gleich $L\,m$ mehr der auf den Körper verwendeten äusseren Arbeit; diese ist $-p\,(w - w_1)\, m$. Man hat daher statt der obigen Formel

$$L - p\,(w - w_1) = +(a + \theta)^2 \frac{d \frac{p}{a + \theta}}{d\theta} (w - w_1)$$

$$= (a + \theta) \frac{dp}{d\theta} - p\,(w - w_1),$$

woraus $$L = (a + \theta) \frac{dp}{d\theta} (w - w),$$

oder wenn man L in den gewöhnlich gebrauchten Wärmeeinheiten ausdrücken will, und A das Wärmeäquivalent der Einheit der Arbeit ist

$$L = A\,(a + \theta)\,(w - w_1) \frac{dp}{d\theta} \quad \ldots\ldots \quad (23)$$

Man sieht, die latente Wärme hängt davon ab, wie der Druck sich mit der Temperatur ändert, unter welchem ein solches Gemenge aus festem und flüssigem Körper bestehen kann, oder mit anderen Worten von der Aenderung der Temperatur des Schmelzpunktes $d\theta$, wenn sich der Druck um dp ändert.

Die Vergleichung und Uebereinstimmung dieser Formel mit der Erfahrung s. Art. Schmelzpunkt Bd. VII, S. 363.

78. Verdampfen. Dieselbe Betrachtung, wie sie oben für das Schmelzen angestellt wurde, gilt auch für das Verdampfen, und man hat also auch die latente Wärme des Dampfes

$$L = A\,(a + \theta)\,(w - w_1) \frac{dp}{d\theta} \quad \ldots\ldots \quad (24)$$

wo w das Volum der Masse 1 des Dampfes, w_1 das Volum derselben Masse des verdampfenden Körpers ist; p der Druck und θ die Temperatur, bei welchen die Verdampfung eintritt. Diese Formel hat Clausius benutzt um zu untersuchen, wie weit die Wasserdämpfe im Maximum ihrer Dichte das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz befolgen [1]). Multiplicirt man nämlich mit $\dfrac{a}{(a + \theta)^2 \cdot \frac{1}{p} \frac{dp}{d\theta}}$, so erhält man

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXIX, S. 509.

$$Ap\,(w - w_1)\,\frac{a}{a+\theta} = \frac{aL}{(a+\theta)^2 \cdot \frac{1}{p}\,\frac{dp}{d\theta}},$$

und wenn die Dämpfe das oben genannte Gesetz befolgen würden, also $pw = R\,(a+\theta)$ wäre, so würde die linke Seite dieser Gleichung, da w_1 gegen w sehr klein ist, nahe gleich ARa, also nahe constant sein. Clausius berechnet nun die rechte Seite dieser Gleichung mit den aus den Versuchen von Regnault bekannten Werthen von $L = 606{,}5 - 0{,}695\,\theta - 0{,}00002\,\theta^2 - 0{,}0000003\,\theta^0$, und den beobachteten Werthen von p für bestimmte θ. Er findet so, dass die Abweichungen in dem Verhalten der gesättigten Wasserdämpfe gegen das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz bei niedrigen Temperaturen nur gering sind, dass man sie aber 100° und darüber hinaus nicht vernachlässigen könne.

Der Ausdruck $p\,(w - w_1)$ ist die nach aussen bei der Verdampfung der Masseneinheit abgegebene Arbeit, und $Ap\,(w - w_1)$ die darauf verwendete Wärme. Für diesen Ausdruck giebt Zeuner[1]) den empirisch berechneten Ausdruck

$$30{,}456\; ln\,\frac{a+\theta}{100},$$

während Clausius den Ausdruck

$$\frac{a+\theta}{a}\,(m - n e^{K\theta}),$$

dafür aufstellt, wo $m = 31{,}549$, $n = 1{,}0486$ und $K = 0{,}007138$ ist. Für die praktische Rechnung kann man diejenige dieser Formeln wählen, welche für die Rechnung die bequemere ist. Der Natur der Sache scheint die letztere die angemessenere zu sein.

79. Bezeichnet man mit K die Wärmemenge, welche man zu Wasser von 0° C. zuführen muss, um sie dort zu verdampfen und dann so weit zu verdünnen mit Beibehaltung der Temperatur 0° C., dass der Dampf sich wie ein vollkommenes Gas verhält, wobei er also das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz befolgt und seine specifische Wärme bei constantem Volum constant gleich γ ist, so wird dieser Dampf, wenn er mit Beibehaltung seines Volums auf θ^0 erwärmt wird, die Wärmemenge

$$K + \gamma\theta$$

aufnehmen. Wird er nun aus dem Volum w_0 in w mit Beibehaltung der Temperatur θ ausgedehnt, so ist die hierzu erforderliche Wirkungsfunction

$$U = K + \gamma\theta + (a+\theta)^2 \int_{w_0}^{w} \frac{d\,\frac{p}{a+\theta}}{d\theta}\,dw.$$

Da aber der Dampf sich wie ein vollkommenes Gas hierbei verhält, so ist $pw = R\,(a+\theta)$ und daher das Integral gleich Null. Man hat daher

$$U = K + \gamma\theta.$$

Nun befolgt nach Clausius der Dampf in der Nähe des Eispunktes schon im gesättigten Zustande das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz. Man kann also oben das Volum so wählen, dass der Dampf bei der Temperatur θ, welche nicht weit von dem Eispunkt wegliegen soll, gesättigt ist. Dann ist U in dem obigen Ausdruck die Wärmemenge, welche einschliesslich der äusseren Arbeit erfordert wird, um

[1]) Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie. Freiberg 1860, S. 88.

die Masseneinheit Wasser von 0° C. in gesättigten Dampf von θ^0 zu erwärmen. Diese ist aber nach **Regnault** gleich

$$605{,}5 + 0{,}305\,\theta - Ap\,(w - w_1),$$

wenn man die gewöhnlich gebrauchten Wärmeeinheiten zu Grunde legt, und beachtet, dass bei dieser Verdampfung die Arbeit $p\,(w - w_1)$ nach aussen abgegeben wird. Man hat also

$$605{,}5 + 0{,}305\,\theta - Ap\,(w - w_1) = K + \gamma\,\theta.$$

Lässt man hier w_1, das Volum des Wassers, gegen w das Volum des Dampfes weg, und setzt $p w\, R\,(a + \theta)$, so wird

$$605{,}5 + 0{,}305\theta - ARa - AR\theta = K + \gamma\,\theta,$$

woraus für die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Volum in der Nähe von 0° folgt

$$\gamma = 0{,}305 - AR.$$

und also nach dem Satze, dass die Differenzen der specifischen Wärmen der vollkommenen Gase gleich AR seien (8), die specifische Wärme des Wasserdampfes bei constantem Druck gleich 0,305. Diese Bestimmung, ungefähr in obiger Weise, rührt von **Kirchhoff**[1]) her.

80. Nimmt man die Masse m Dampf und die Masse $1 - m$ Flüssigkeit, aus welcher jener Dampf entstanden ist, und ist v das Volum dieses Gemenges; ist dabei w das Volum der Masseneinheit Dampf und w_1 der Masseneinheit Flüssigkeit in jenem Volum v, dabei p der Druck und θ die Temperatur; lässt man hierzu die Wärmemenge dQ zutreten, erhöht die Pressung auf $p + dp$, so dass das Volum v dasselbe bleibt, so wird eine Menge dm der Flüssigkeit verdampfen, es wird sich ebenso viel gesättigter Dampf mehr bilden, und dabei die Temperatur von θ auf $\theta + d\theta$ steigen. Hierzu ist Wärme erforderlich, erstlich um die Temperatur der Flüssigkeit zu erhöhen; diese sei $c_2\, d\theta\,(1 - m)$, wo c_2 die specifische Wärme der Flüssigkeit bei einer Druckerhöhung ist; dann um die Dampfmenge dm zu bilden $L\,dm$, wenn L die latente Wärme des Dampfes ist; endlich muss dem vorhandenen Dampf soviel Wärme zugeführt werden, um ihn bei der Volumverminderung, welche er erleidet, im Maximum der Spannkraft zu erhalten; diese sei $hm\,d\theta$, wo h die specifische Wärme des gesättigten Dampfes bei der Druckerhöhung dp ist. Damit erhält man die Gleichung

$$c_2\,(1 - m)\,d\theta + L\,dm + h\,m\,d\theta = dQ = \frac{dU}{d\theta}\,d\theta,$$

weil hier das Volum unverändert bleibt. Dieses Volum ergiebt sich aus $\quad v = mw + (1 - m)\,w_1 = m\,(w - w) + w_1,$

woraus, weil v constant bleibt, aber die Temperatur sich ändert:

$$0 = m\,\frac{d\,(w - w_1)}{d\theta}\,d\theta + \frac{d\,w_1}{d\theta}\,d\theta + (w - w_1)\,dm.$$

Damit wird obige Gleichung

$$c_2\,(1 - m) - \frac{m\,\dfrac{d\,(w - w_1)}{d\theta} + \dfrac{d\,w_1}{d\theta}}{w - w_1}\,L + hm = \frac{dU}{d\theta}.$$

Da hier c_2, w, w_1, L, h nur von der Temperatur, nicht aber von v abhängen, so giebt die Ableitung nach v

[1]) Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 177.

$$\left(-c_2-\frac{\frac{d(w-w_1)}{d\theta}}{w-w_1}L+h\right)\frac{dm}{dv}=\frac{d^2U}{d\theta\,dv},$$

oder mit $\frac{dm}{dv}=\frac{1}{w-w_1}$

$$-c_2-\frac{d(w-w_1)}{d\theta}\frac{L}{w-w_1}+h=\frac{d^2U}{d\theta\,dv}(w-w_1).$$

Aus der Gleichung (17) erhält man, wenn man p für $-S$ setzt,

$$\frac{dU}{dv}=(a+\theta)\frac{dp}{d\theta}-p \text{ und } \frac{d^2U}{dv\,d\theta}=(a+\theta)\frac{d^2p}{d\theta^2}.$$

Dann ist $L=(a+\theta)(w-w_1)\frac{dp}{d\theta}$, woraus man durch Ableiten nach θ und Elimination von $\frac{dp}{d\theta}$, $\frac{d^2p}{d\theta^2}$ und $\frac{d^2U}{dv\,d\theta}$ erhält

$$\frac{dL}{d\theta}+c_2-h=\frac{L}{a+\theta}\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;.\;(25)$$

Aus dieser Gleichung, welche Clausius aufgestellt hat, kann man h berechnen. Für Wasserdampf wird

$$h=0{,}305-\frac{606{,}5-0{,}695\,\theta-0{,}00002\,\theta^2-0{,}0000003\,\theta^3}{273+\theta},$$

was für die Temperaturen	0°	50°	100°	150°	200°
die Werthe von h giebt	—1,916	—1,465	—1,133	—0,879	—0,676.

Dieser negative Werth von h zeigt an, dass man gesättigten Dämpfen, welche in ein kleineres Volum durch Erhöhung des Druckes und Temperaturerhöhung gebracht werden, Wärme entziehen müsse, um sie als gesättigte Dämpfe zu erhalten, dass sie dagegen bei der Ausdehnung Wärmezufuhr bedürfen, um in dem gesättigten Zustande zu bleiben, oder dass sie ohne solche sich theilweise niederschlagen. Dies letzte hat Hirn in Colmar durch die Erfahrung bestätigt.

81. Noch hat man die oben aufgestellten Sätze der mechanischen Wärmetheorie auf die Wärmeentwickelung durch elektrische Ströme, auf die thermoelektrischen Ketten angewandt. Wir übergehen dieses hier, indem wir auf die Literatur über diesen Gegenstand verweisen[1]). *Hz.*

Wärme, latente, Gebundene Wärme, Flüssigkeitswärme nennt man die Wärme, welche man der Masse eines Körpers zuführen muss, um ihn in einen anderen Aggregationszustand bei gleichbleibender Temperatur zu bringen, also beim Schmelzen oder beim Verdampfen, wonach man jene Wärme auch die Schmelzwärme oder die Verdampfungswärme nennt. Bei diesen Uebergängen werden die Atome des Körpers in andere Lagen gebracht; diesem widerstreben die von den Atomen gegenseitig auf einander wirkenden Kräfte, und die Angriffspunkte dieser Kräfte müssen also ihrer Richtung entgegen bewegt werden. Dazu ist eine mechanische Arbeit erforderlich, und diese mit der gewöhnlich vorkommenden Arbeit zum Zurückschieben des äusseren Druckes leistet bei dem Schmelzen oder Verdampfen die zutretende Wärme, welche eben hierdurch nicht als Temperaturerhöhung erscheint; sie ist die latent gewordene Wärme.

[1]) Clausius, Pogg. Annal. Bd. XC, S. 513. — Thomson, Phil. Mag. [4.] Vol. III, p. 529.

Im Winter 1754 auf 1755 liess de Luc Wasser mit eingesenktem Thermometer gefrieren, und bemerkte, als das Eis aufthaute, keine Zunahme der Temperatur, so lange die Kugel des Thermometers von Eis umgeben war, obgleich dem Eise Wärme zuströmte, als es in ein warmes Zimmer gebracht wurde. De Luc schliesst daraus, dass die Wärme oder das Feuer, wie man es damals nannte, beim Schmelzen verschwinde.

Black zeigte um dieselbe Zeit in seinen Vorlesungen Versuche, bei welchen er unter Anderem gleiche Gewichte von Wasser von 176° F., (80° C.) mit Eis von 0° C. mischte, wobei er fand, dass dieses Wasser gerade hinreichte um das Eis zu schmelzen; die Temperatur war schliesslich 0° C. Hiernach sind also 80 Wärmeeinheiten erforderlich, um die Eismasse 1 von 0° in Wasser von 0° umzuwandeln, oder die latente Wärme des Wassers ist 80. Black gebraucht auch den Ausdruck latente Wärme.

Wilke in Schweden scheint von diesen Versuchen Kenntniss erhalten zu haben; er wiederholte dieselben, und machte die Sache allgemeiner bekannt, wodurch er als der Entdecker der latenten Wärme lange Zeit galt; nach ihm sollte die latente Wärme des Wassers 72 sein. Lavoisier und Laplace bestimmten sie zu 75; de la Provostaye und Desains[1]) fanden durch eine grosse Reihe von Beobachtungen sie im Mittel zu 79,25, welche Zahl sie bis auf 0,3 für sicher halten. Regnault fand beim Schmelzen von Schnee in Wasser 79,24, und in einer zweiten Versuchsreihe, bei welcher festes Eis in Wasser geschmolzen wurde, im Mittel 79,06. Als Mittel aus diesen drei Bestimmungen ergiebt sich 79,18.

Allen diesen Beobachtungen lag die Mischungsmethode zum Grunde. Diese Methode hat auch Person[2]) gebraucht, wobei er die latente Wärme nach der Formel $L = W - C\,(\theta_1 - \theta) - c\,(\theta - \theta_2)$ berechnet; er lässt den zu beobachtenden Körper von einer Temperatur θ_1, welche etwas über dem Schmelzpunkte θ liegt, in dem Calorimeter sich abkühlen bis zu einer Temperatur θ_2, welche unter dem Schmelzpunkte liegt; W ist dann die an das Calorimeter hierbei von dem Körper abgegebene Wärmemenge, und C die specifische Wärme des Körpers im flüssigen, c aber die im festen Zustande. Als Resultate giebt Person folgende Werthe der latenten Wärme an: Zinn 14,3; Wismuth 12,4; Blei 5,15; Zink 27,46; Cadmium 13,66; Silber 21,07; d'Arcet's Legirung $Pb_2Sn_2Bi_3$ 5,96; $PbSn_2Bi$ 7,63; Phosphor 4,71; Schwefel 9,175; salpetersaures Natron 62,98; salpetersaures Kali 46,18; phosphorsaures Natron 54,65; krystallisirtes Chlorcalcium (CaEl + 6HO) 45,79; Bienenwachs, gelbes, 43,51.

Rudberg[3]) hat die Erkaltungsmethode zur Bestimmung der latenten Wärme geschmolzener Metalle benutzt, indem er die Erkaltungszeiten, welche ein mit dem geschmolzenen Metalle angefüllter Tiegel aus Eisenblech zeigte, mit denen verglich, welche der Tiegel mit erhitztem Quecksilber ergab. Mittelst des in der flüssigen Masse befindlichen Thermometers und einer genauen Secundenuhr wurde beobachtet, welche Zeit zur Abkühlung je um 10 Grade erforderlich war. Für die 10 Grade, innerhalb welcher der Erstarrungspunkt liegt, wird sie hier-

[1]) Annal. de chim. [3.] T. VIII; p. 5, T. IX, p. 322; Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 30 u. 42. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 295; Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 409. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XIX, S. 125.

bei beträchtlich gross. Es wird dann die Zeit beobachtet, welche das Quecksilber zur Abkühlung um dieselben 10° bedarf. Ist dann m die Masse des Quecksilbers, und c' die specifische Wärme des Quecksilbers in der Nähe dieses Erstarrungpunktes, so ist $10\, m\, c'$ die von dem Quecksilber abgegebene Wärme. Ist M die Masse des Metalls, L seine latente Wärme und C seine specifische Wärme bei der Erstarrungstemperatur, so ist $M(L + 10\, C)$ die von dem Metall abgegebene Wärme, und sind t und T die Zeiten der Abkühlung, so hat man

$$10\, m\, c' : M\,(L + 10\, C) = t : T,$$

woraus L berechnet werden kann, wobei man besser noch die Masse des Tiegels in Rechnung zieht. Auf diese Weise hat Rudberg die latente Wärme des Zinns = 13,314 und die des Bleies = 5,858 bestimmt.

Person [1]) hat auch nach dieser Methode einige Versuche angestellt; er nimmt für die latente Wärme die Formel $L = (160 + \theta)\,(C - c)$ an, in welcher θ die Temperatur des Schmelzpunktes, C und c die specifischen Wärmen im flüssigen und im festen Zustande sind; für Metalle giebt er die Formel

$$\frac{L}{L_1} = \frac{E}{E_1} \left\{ \frac{1 + \frac{2}{\sqrt{s}}}{1 + \frac{2}{\sqrt{s_1}}} \right\}$$

worin E und E_1 die Elasticitätsmoduln zweier Metalle, s und s_1 deren specifische Gewichte, und L und L_1 die latenten Wärmen dieser Metalle sind. Er zeigt, dass die Formel für Zink und Blei, Zinn und Blei, Zink und Zinn, Platin und Eisen, Kadmium und Blei, Silber und Blei sehr nahe passe.

Die mechanische Wärmetheorie giebt die Formel (23 auf S. 380), $L = A\,(a + \theta)\,(w - w_1)\,\frac{dp}{d\theta}$, wo A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, θ die Temperatur des Schmelzpunktes $a = 273°$ C., w und w_1 die Volume der Masse 1 im flüssigen und im festen Zustande sind, p aber der Druck auf die Flächeneinheit, unter welchem der Körper steht. Da die Abhängigkeit des Druckes von der Aenderung des Schmelzpunktes unbekannt ist, so kann man hieraus nichts weiter erkennen, als was im Art. Schmelzpunkt (Bd. VII, S. 363) bereits angegeben ist. Auch die Formel (25 S. 383) lässt sich auf das Schmelzen anwenden. Sie wird mit den oben von Person gebrachten Bezeichnungen, da c_2 und h sehr nahe c und C in den letztern sind, $\frac{dL}{d\theta} = \frac{L}{a + \theta} + C - c$, und zeigt, dass die latente Wärme mit der Temperatur veränderlich ist, worauf Person beim Wasser hinzeigte. Es ist nämlich hier $C = 1$ und $c = 0{,}504$, und also für 0° mit $L = 79{,}18 : dL = 0{,}786\, d\theta$, was sagt: wird der Schmelzpunkt durch Erhöhung des Druckes niedriger, so nimmt die latente Wärme für jeden Grad Erniedrigung um 0,786 ab, und ist z. B. bei — 10° gleich 71,32.

Setzt man in obiger Formel $C - c$ als constant nach θ voraus, was als Annäherung erlaubt ist, so erhält man als Integral derselben

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 129; Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 426 u. 586.

$$L = (C - c)\, ln\, (B(a + \theta))\, (a + \theta),$$

worin B die Integrationsconstante ist. Diese Formel giebt die latente Wärme für die verschiedenen Schmelztemperaturen desselben Körpers unter verschiedenen Pressungen. Sie erlaubt aber nur dann von einem Körper zum andern überzugehen, wenn B von der Art des Körpers unabhängig ist, was nicht der Fall sein wird. Daraus geht auch hervor, dass die Person'sche Formel keinen theoretischen Werth hat.

Minary und Résal haben die Wärmemenge bestimmt, welche geschmolzene Metalle beim Erstarren und darauf folgenden Abkühlen bis 0° abgaben [1]). Sie fanden diese Wärmemenge bei Roheisen von der Temperatur, bei der sich auf der Oberfläche in der Giesskelle eine feste Kruste bildet: 255; bei Kupfer noch flüssig 139; bei Zinn noch flüssig 26,0; Blei 16,7; Zink Grenze des flüssigen Zustandes 63,5; Glockenbronze mit 20 Proc. Zinn 117,0; Geschützmetall mit 10 Proc. Zinn in hoher Temperatur 144,5; dasselbe teigig 127,0; Messing 124,0.

Solche Angaben mögen für die Technik einigen Werth haben; wissenschaftlichen haben sie nicht.

Wie man die Wärme bestimmen könne, welche bei der Auflösung von Salzen gebunden wird, und wie diese Wärme von der durch die chemische Verbindung frei werdenden sich trennen lasse, hat Rudberg [2]) angegeben.

Die latente Wärme der Dämpfe ist schon in dem Art. Dampf (2. Aufl. Bd. II, Abth. 3, S. 345) besprochen.

Die mechanische Wärmetheorie giebt für die latente Wärme der Dämpfe dieselbe Formel, welche auch für die latente Wärme des Schmelzens gilt, nämlich: $L = A\,(a + \theta)\,(w - w_1)\,\frac{dp}{d\theta}$, in welcher hier w und w_1 die Volume der Masseneinheit Dampf und Flüssigkeit bedeuten. Da das Volum der Flüssigkeit gewöhnlich sehr klein gegen das des aus ihr gebildeten Dampfes ist, so kann man annähernd w_1 gegen w vernachlässigen, und hat dann $\frac{L}{w} = A\,(a + \theta)\,\frac{dp}{d\theta}$.

Liegen nun die Siedepunkte der Flüssigkeiten nicht sehr weit auseinander, und ist, wie Dalton annahm, $\frac{dp}{d\theta}$ bei den Siedepunkten der verschiedenen Flüssigkeiten gleich gross, so werden die latenten Wärmen der Dämpfe verschiedener Flüssigkeiten genommen bei ihren Siedepunkten für gleiche Volume nahe gleich gross werden, wie dies in dem Art. Dampf (a. a. O. S. 346) nachgewiesen ist.

Die beim Schmelzen oder beim Verdampfen latent werdende Wärme ist vielfältig eine Ursache der Abkühlung. Dahin gehört theilweise die Abkühlung, welche beim Auflösen von Salzen entsteht, die niedere Temperatur, welche eine Mischung von Salz und Schnee giebt, und die Kälte machenden Mischungen (s. Wärmeentwickelung bei chemischen Verbindungen); dann das Gefrieren des Wassers beim schnellen Verdampfen unter der Luftpumpe; die noch niedrigeren Temperaturen, welche durch das Verdampfen des Aethers, des Schwefelkohlenstoffs, der flüssigen schwefligen Säure oder gar der flüssigen Kohlensäure entstehen, die Eisbildung in einem glühenden Platintiegel, in welchen

1) Annal. des mines [5.] 1861 T. XIX, p. 401; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 32. — 2) Pogg. Annal. Bd. XXXV, S. 474.

flüssige schweflige Säure und in diese Wasser gebracht wird, endlich alle künstliche Eisbildung überhaupt. *Hz.*

Wärme, relative, s. unter Wärme, specifische, S. 388.

Wärme, specifische fester und tropfbar-flüssiger Körper [1]). — Mit einer bestimmten Wärmemenge,

[1]) Litteratur: Aeltere Arbeiten über die specifische Wärme starrer und flüssiger Körper: Wilke, neue Abhandlungen der Schwedischen Academie d. Wissenschaften 1792, 2, 489. — Crawford, Experiments and observations on animal heat u. s. w., 1779 u. zweite Auflage 1788 (deutsche Uebersetzung 1789). — Lavoisier und Laplace, Mémoires de l'Académie des Sciences de Paris f. 1780, 355, auch Crell's chem. Annalen 1787, 1, 263, 344 u. 546; 2, 62. — Gadolin, Dissertatio chemico-physica de theoria caloris corporum specifici; 1784. — J. T. Mayer, Gesetze und Modificationen des Wärmestoffs, 1791; ferner Crell's chem. Annalen 1798, 1, 443. — Dalton, A New System of Chemical Philosophy Vol. I; 1808 (deutsche Uebersetzung 1812). — Rumford, Gilbert's Annalen Bd. XLV, S. 317.

Neuere Arbeiten namentlich über die Bestimmungen der specifischen Wärme starrer Körper: Dulong und Petit, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. VII, p. 142 u. T. X, p. 395. — Potter, Edinburgh Journ. of Science, new series Vol. V, p. 75 u. Vol. VI, p. 166. — J. F. W. Johnston, daselbst Vol. V, p. 278. — Neumann, Poggend. Annal. Bd. XXIII, S. 1. — Avogadro, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LV, p. 80 und T. LVII, p. 113. — Hermann, Nouveaux Mémoires de la Société des Naturalistes de Moscou, T. III, p. 137. — Rudberg, Poggend. Annal. Bd. XXXV, S. 474. — Pouillet, Compt. rend. T. II, p. 782, auch Poggend. Annal. Bd. XXXIX, S. 571. — Regnault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 5, auch Poggend. Annal. Bd. LI, S. 44 u. 213, die Resultate auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 103; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 129, auch Poggend. Annal. Bd. LIII, S. 60 u. 243, die Resultate auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 160; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 322, auch Poggend. Annal. Bd. LXII, S. 50, die Resultate auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 167; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 261 u. 268, auch Poggend. Annal. Bd. LXXVII, S. 99 u. Bd. LXXVIII, S. 118, die Resultate auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 127; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVIII, p. 129, auch Poggend. Annal. Bd. LXXXIX, S. 495, die Resultate auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 186; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 257, auch Poggend. Annal. Bd. XCVIII, S. 396; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXIII, p. 5, im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 327; ferner Compt. rend. T. LV, p. 887, im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 82. — De la Rive und Marcet, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 113, auch Poggend. Annal. Bd. LII, S. 120; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. II, p. 121. — Bède, im Auszug aus Bulletins de l'Académie des sciences de Belgique T. XXII, p. 473 und Mémoires couronnés par l'Académie de Belgique T. XXVII im Bericht über die Fortschritte der Physik im Jahre 1855, dargestellt von der physikal. Gesellschaft zu Berlin, S. 379. — Byström, im Auszug aus Öfversigt af Stockholm Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1860, S. 307 in demselben Jahresber. f. 1860, S. 369. — Person, Compt. rend. T. XX, p. 1457; ferner Compt. rend. T. XXIII, p. 162 u. 366, auch Poggend. Annal. Bd. LXX, S. 300 u. 302; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 295, auch Poggend. Annal. Bd. LXXIV, S. 409 u. 509; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 129, auch Poggend. Annal. Bd. LXXVI, S. 426 u. 586; ferner Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 250; ferner daselbst T. XXX, p. 78. — Alluard, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVII, p. 438.

Namentlich über die Bestimmung der specifischen Wärme tropfbar-flüssiger Körper: Neumann, Poggend. Annal. Bd. XXIII, S. 40. — De la Rive und Marcet, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXV, p. 138, auch Poggend. Annal. Bd. LII, S. 120. — Regnault, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. IX, p. 322, auch Pogg. Annal. Bd. LXII, S. 50, die Resultate auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 167; ferner Relation des expériences . . . pour déterminer les lois et les données physiques nécessaires au calcul des machines à feu T. I, p. 728 u. T. II, p. 262. — Andrews, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIV, p. 92; ferner Philosoph.

z. B. der bei dem Verbrennen eines gewissen Gewichtes Weingeist frei werdenden, kann man gleiche Gewichte verschiedener Substanzen ungleich stark erwärmen. Die Wärmemenge z. B., welche die Temperatur eines gewissen Gewichtes Wasser um 1° sich erhöhen lässt, steigert die Temperatur eines gleichen Gewichtes Quecksilber um 30°; oder: die Wärmemenge, mit welcher man ein gewisses Gewicht Wasser um 1° erwärmen kann, reicht hin, um das 30fache Gewicht Quecksilber um 1° zu erwärmen. Verschiedene Körper brauchen also, damit gleich grosse Gewichte von ihnen eine gleich grosse Temperaturerhöhung erfahren, ungleich grosse Wärmemengen; man bezeichnet diese Wärmemengen als specifische Wärmen. Die specifische Wärme des Wassers wird = 1 gesetzt; die Zahl, welche als die specifische Wärme eines andern Körpers gilt, drückt also aus, wieviel mal mehr oder weniger Wärme, als behufs der Erwärmung von 1 Gewichtstheil Wasser um 1° nöthig ist, 1 Gewichtstheil jenes Körpers zum Zweck der Erwärmung um 1° braucht. — Die Zahlen für die specifischen Wärmen beziehen sich auf gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper; Wärmecapacität nennt man allgemein die Wärmemenge, welche irgend einem gewissen Gewicht eines gerade in Betrachtung stehenden Körpers zugeführt werden muss, damit sich seine Temperatur um 1° erhöhe, die für die Erwärmung von 1 Gewichtstheil Wasser um 1° nöthige Wärmemenge wiederum = 1 gesetzt. Relative Wärmen der Körper nennt man wohl auch die Wärmemengen, welche gleiche

Magazine [3.] Vol. XXXVI, p. 511, im Auszug auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 160; ferner Chemical Society Quarterly Journal Vol. I, p. 18 u. 27, auch Poggend. Annal. Bd. LXXV, S. 335 u. 501. — Favre und Silbermann, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXVII, p. 461, die Resultate auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 163. — H. Kopp, Poggend. Annal. Bd. LXXV, S. 89, die Resultate auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 177. — Person, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXI, p. 318, 323, 331, T. XXIV, p. 133, T. XXVII, p. 264, T. XXX, p. 437. — Alluard, Annal. de chim. et phys. [3.] T. LVII, p. 438. — Schnidaritsch, Wiener Acad.-Berichte Bd. XXXVIII, S. 39.

Ueber die Beziehungen zwischen der specifischen Wärme starrer und tropfbarflüssiger Körper und dem Atomgewicht oder der Zusammensetzung: Dulong und Petit, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. X, p. 395. — Neumann, Poggend. Annal. Bd. XXIII, S. 1. — Avogadro, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LVII, p. 80. — Hermann, Nouveaux Mémoires de la Société des Naturalistes de Moscou, T. III, p. 137. — Regnault, in den S. 387 angeführten Abhandlungen, namentlich Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIII, p. 5 (auch Poggend. Annal. Bd. LI, S. 44 u. 213), Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 129 (auch Poggend. Annal. Bd. LIII, S. 60 u. 243) und Relation T. II, p. 289. — Schröder, Poggend. Annal. Bd. LII, S. 269. — L. Gmelin, Handbuch d. Chem., 4. Aufl. Bd. I, S. 217ff. — Woestyn, Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXIII, p. 295, auch Poggend. Annal. Bd. LXXVI, S. 129, im Auszug auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 175. — Garnier, Compt. rend. T. XXXV, p. 278, im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 129; ferner Compt. rend. T. XXXVII, p. 130. — Bancalari, Archives des sciences physiques et naturelles T. XXII, p. 81. — Cannizzaro, Il nuovo Cimento T. VII, p. 321. — Berthelot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 340. — Mendelejew, Bulletin de la classe phys.-math. de l'Académie de Saint-Pétersbourg T. XVII, p. 49. — H. Kopp, Theoretische Chemie und Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften (Braunschweig, 1863) S. 225; ferner Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 362.

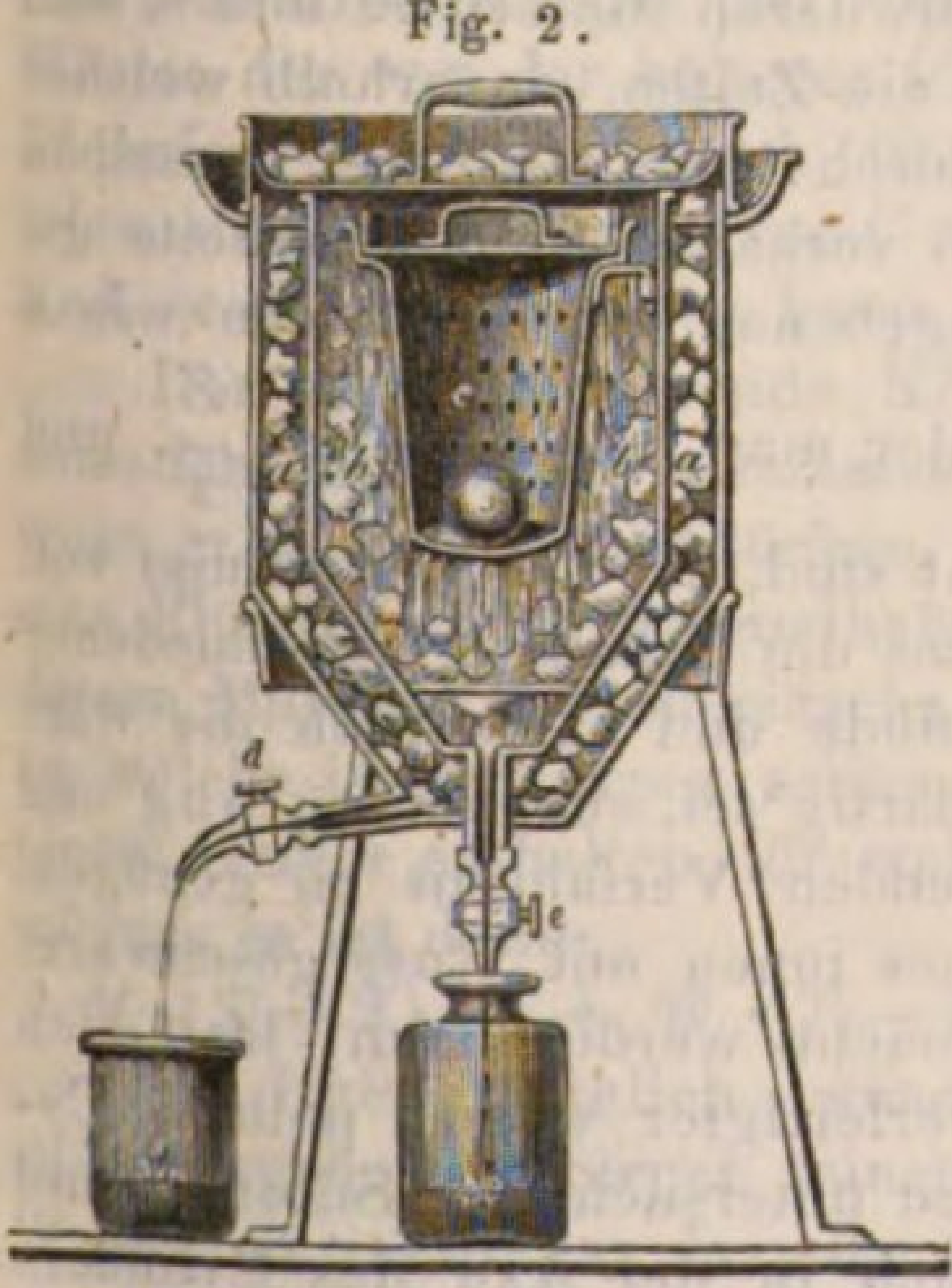
Eine eingehendere historische Darlegung der Untersuchungen über die specifische Wärme der starren und der tropfbar-flüssigen Körper wird in H. Kopp's Abhandlung über diesen Gegenstand im III. Supplementband der Annalen d. Chem. u. Pharm. gegeben.

Volume verschiedener Körper zum Zweck gleicher Temperaturerhöhung fordern. Sind die specifischen Wärmen zweier Körper C und c, die specifischen Gewichte derselben D und d, so verhalten sich die relativen Wärmen derselben wie CD zu cd.

Die Wärme, welche die Körper bei ihrer Temperaturerhöhung unter unverändertem äusserem Druck aufnehmen und auf deren Messung die Bestimmung der s. g. specifischen Wärme beruht, setzt sich aus zwei wohl zu unterscheidenden Theilen zusammen: der freien Wärme, welche als specifische Wärme für constantes Volum zu bezeichnen wäre und von welcher ausschliesslich die Temperaturerhöhung abhängig ist; und der gebundenen oder Ausdehnungswärme, welche ausschlieslich dazu verwendet wird, die kleinsten Theilchen in grösserem Abstande von einander zu erhalten, und sich aus diesem Grunde nicht als freie Wärme äussern kann. Für gasförmige Körper (vergl. Wärme, specifische gasförmiger Körper S. 418) kann man die specifische Wärme für constantes Volum und die auch die Ausdehnungswärme in sich schliessende specifische Wärme für constanten Druck gesondert betrachten. Für starre und tropfbar-flüssige Körper lässt sich die specifische Wärme für constantes Volum experimental nicht ermitteln, und auch eine indirecte Ableitung derselben aus der specifischen Wärme für constanten Druck ist noch nicht in sichererer Weise möglich. Was für die starren und die tropfbar-flüssigen Körper als specifische Wärme benannt und bestimmt wird, schliesst also zwei verschiedene Wärmemengen in sich: die specifische Wärme für ungeändertes Volum, und die Ausdehnungswärme.

Für die Bestimmung der specifischen Wärme starrer und flüssiger Körper sind verschiedene Verfahren in Anwendung gebracht worden. — Die Methode des Eisschmelzens, durch Lavoisier und Laplace in die Wissenschaft eingeführt, ist später nur sehr wenig mehr in Anwendung gekommen. Sie misst die Wärmemengen, welche bekannte Gewichte verschiedener Körper zum Zweck der Erwärmung um eine gewisse Anzahl Grade aufnehmen und bei der Erkaltung um dieselbe Anzahl Grade abgeben, durch die Bestimmung, wieviel Eis durch letztere Wärmeabgabe geschmolzen wird. Fig. 2 zeigt die Disposition des von Lavoisier und Laplace erdachten Apparates. Derselbe besteht aus drei sich umschliessenden Gefässen von Eisenblech. Das äusserste a ist sammt dem oberen Deckel mit Eisstücken gefüllt, welche die Temperatur des von ihnen umschlossenen Raumes auf 0° erhalten; das bei ihrem Schmelzen entstehende Wasser kann durch die Röhre d abfliessen. Der mittlere Raum, b, enthält Eisstücke, welche nicht durch von Aussen zutretende Wärme geschmolzen werden können, so lange sich noch hinlänglich viel Eis in dem Zwischenraume a befindet; ein Schmel-

Fig. 2.

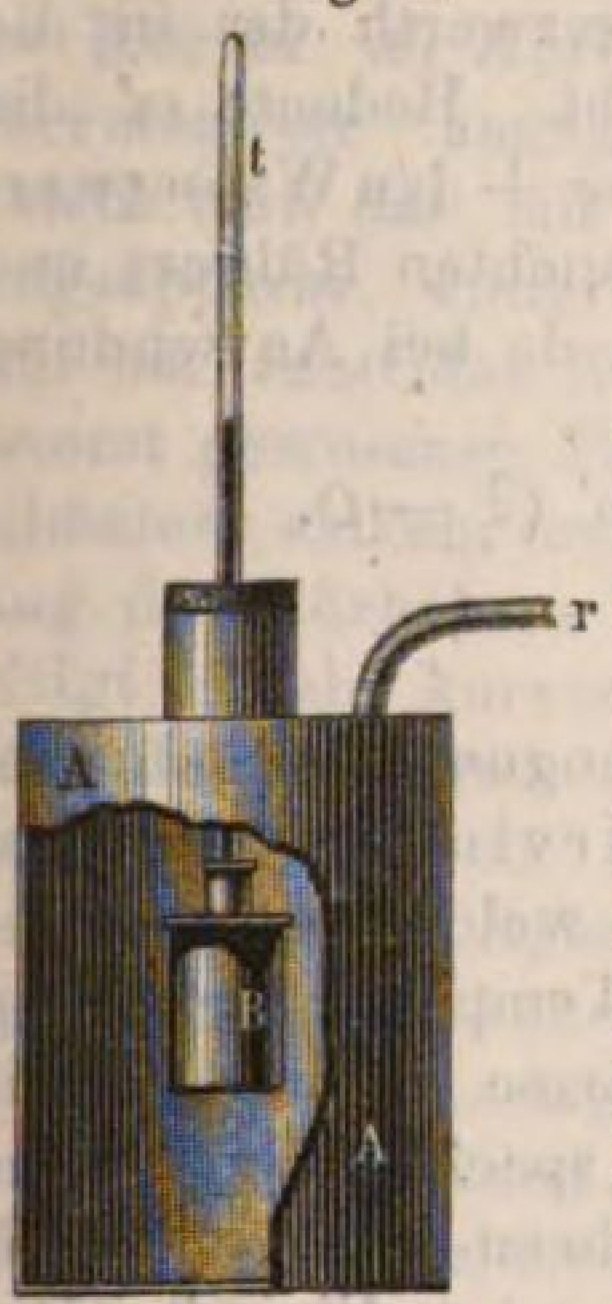


zen des in b befindlichen Eises wird aber bewirkt, wenn in das innerste, siebförmig durchbrochene Gefäss c ein heisser Körper z. B. eine erhitzte Metallkugel gebracht wird, und darin bis 0° erkaltet, wobei denn die Menge des zum Schmelzen kommenden Eises um so grösser ist, je höher die Temperatur, je grösser die Masse und je grösser die specifische Wärme des hineingebrachten Körpers ist; das durch diese Schmelzung entstandene Wasser, dessen Menge ein Maass für die Gesammtwirkung der drei eben genannten Factoren ist, fliesst durch die Röhre e ab und in dem untergesetzten Gefäss wird seine Menge bestimmt. Die in dieser Art gemessenen Wärmewirkungen, welche ungleich heisse und ungleich schwere Körper hier hervorbringen, lassen sich leicht darauf, dass die Körper gleich heiss und gleich schwer seien, reduciren, und geben dann das Verhältniss der specifischen Wärmen derselben. Man erhält die letzteren auf die specifische Wärme des Wassers als Einheit bezogen, entweder indem man die Menge des in b durch eine bekannte Menge heissen Wassers geschmolzenen Eises bestimmt, oder indem man als bekannt voraussetzt, in welchem Verhältniss die bei dem Uebergang von 1 Gew.-Th. Eis von 0° in Wasser von 0° latent werdende Wärmemenge zu der bei dem Erkalten von 1 Gew.-Th. Wasser um eine gewisse Anzahl Thermometergrade abgegebenen Wärmemenge steht. Die bei dem Schmelzen von 1 Gew.-Th. Eis latent werdende Wärmemenge ist gleich der, welche 1 Gew.-Th. Wasser bei dem Erkalten von 79° auf 0° C. abgiebt. Wenn also ein auf seine specifische Wärme C zu untersuchender Körper, dessen Gewicht $= M$ Gew.-Th. und der mit der Temperatur T in das innerste Gefäss gebracht wird, N Gew.-Th. Eis zum Schmelzen bringt, so ist die Wärmewirkung $M.T.C = 79.N$, und $C = \frac{79.N}{M.T}$.

Ein anderes Verfahren zur Bestimmung der specifischen Wärme, welches J. T. Mayer zuerst angegeben hat und dessen sich dann namentlich Dulong u. Petit und de la Rive u. Marcet bedienten, ist die Erkaltungsmethode. Sie beruht darauf, dass ein warmer Körper unter übrigens gleichen Umständen durch Wärmeausstrahlung eine gewisse Erkaltung um so rascher erleidet, je kleiner seine specifische Wärme ist. Wenn für zwei Körper, deren Massen M und m und deren specifische Wärmen C und c sind, die Zeiten, innerhalb welcher ihre Temperatur dieselbe Erniedrigung durch Strahlung unter denselben Umständen erleidet, $= Z$ und z sind, so verhalten sich einerseits die bei dieser Temperaturerniedrigung abgegebenen Wärmemengen wie Z zu z, andererseits wie $M.C$ zu $m.c$, oder man hat $\frac{M.C}{m.c} = \frac{Z}{z}$, und kann, wenn die anderen Grössen bekannt sind, auf das Verhältniss von C zu c schliessen. — Der Bedingung, dass die Erkaltung verschiedener Körper unter denselben Umständen stattfinde und namentlich die wärmeausstrahlende Oberfläche immer gleichartig sei, suchten Dulong und Petit durch die Anwendung des folgenden Verfahrens zu genügen. In ein bleiernes Gefäss A, Fig. 3, welches innen mit Russ geschwärzt ist und mittelst der Röhre r luftleer gemacht werden kann, lässt sich luftdicht ein aus dünnem Silberblech verfertigter aussen polirter Cylinder B einsetzen. Dieser nimmt die zu untersuchende Substanz und ein Thermometer t, dessen Reservoir sich in der Axe des Cylinders

befindet, auf; ist die zu untersuchende Substanz ein starrer Körper, so wird sie gepulvert und das Pulver in den Cylinder, so dass es

Fig. 3.



das Reservoir des Thermometers umgiebt, eingedrückt. Der Silbercylinder *B* wird mit der darin enthaltenen Substanz etwas erwärmt und in das Gefäss *A* eingefügt, welches in Wasser von constanter Temperatur eingetaucht ist; das Gefäss *A* wird luftleer gemacht und beobachtet, innerhalb welcher Zeit das Thermometer *t* von einer Temperatur, welche die des Wasserbades um 10^0 übersteigt, um 5^0 fällt. — Es ist bei Bestimmungen der specifischen Wärme nach diesem Verfahren eine Correction dafür anzubringen, dass auch der Silbercylinder und das Thermometer bei dem Erkalten Wärme abgeben. In neuerer Zeit ist das auf der Erkaltungsmethode beruhende Verfahren gegen das sogleich zu beschreibende, auf der Mengungsmethode beruhende zurückgesetzt worden; das erstere bietet gewisse Unsicherheiten, welche sich bei Bestimmungen nach dem letzteren sicherer vermeiden lassen, und namentlich wird bei dem ersteren vorausgesetzt, dass die Temperatur durch den ganzen Inhalt des Silbercylinders hindurch gleichmässig sinke, was, wenn dieser Inhalt die Wärme schlecht leitet, nicht zutrifft.

Bei der Mengungsmethode wird die Wärme, welche ein bekanntes Gewicht des zu untersuchenden Körpers bei dem Erkalten um eine gewisse Anzahl Grade abgiebt, ermittelt aus der Temperaturerhöhung, welche durch sie bei der Mengung mit einer bekannten Menge einer Flüssigkeit von bekannter specifischer Wärme derselben ertheilt wird. Sei für jenen Körper die Masse $= M$, die Temperatur vor der Mengung $= T$, die specifische Wärme $= C$, und für die Flüssigkeit die Masse $= m$, die Temperatur vor der Mengung $= t$ und die specifische Wärme $= c$, sei ferner die bei der Mengung beider Substanzen oder ihrer Einwirkung auf einander, so dass ihre ungleichen Temperaturen sich ausgleichen, resultirende Temperatur $= \mathfrak{T}$, so ist, da die vom heisseren Körper bei der Erkaltung von T^0 auf $\mathfrak{T}^0$ abgegebene Wärme der von der kälteren Flüssigkeit bei der Erwärmung von t^0 auf $\mathfrak{T}^0$ aufgenommenen gleich ist, $M \,.\, (T - \mathfrak{T}) \,.\, C = m \,.\, (\mathfrak{T} - t) \,.\, c$, woraus das Verhältniss von C zu c, wenn die anderen Grössen bekannt sind, erschlossen werden kann.

Der zu untersuchende Körper kann oft nur unter Anwendung eines ihn enthaltenden Gefässes (eines Körbchens aus Messinggeflecht, wenn er in kleineren Stücken gegeben ist; einer Glasröhre, wenn er eine Flüssigkeit ist) gehandhabt werden, dessen Masse $= \mathfrak{M}$ und für dessen Material die specifische Wärme $= \mathfrak{C}$ sei; und die Flüssigkeit, an welche jener Körper seinen Ueberschuss an Wärme abgiebt, ist in einem Gefäss enthalten, für welches $\mathfrak{m}$ und $\mathfrak{c}$ dieselbe Bedeutung haben mögen; es ist dann:

$$M \,.\, (T - \mathfrak{T}) \,.\, C + \mathfrak{M} \,.\, (T - \mathfrak{T}) \,.\, \mathfrak{C} = m \,.\, (\mathfrak{T} - t) \,.\, c + \mathfrak{m} \,.\, (\mathfrak{T} - t)\, \mathfrak{c}.$$

Wo irgend möglich, wendet man als Flüssigkeit, an welche der zu untersuchende Körper seinen Ueberschuss an Wärme abgeben soll, Wasser an. Für das dasselbe einschliessende Gefäss ist $\mathfrak{m} \,.\, \mathfrak{c}$ der soge-

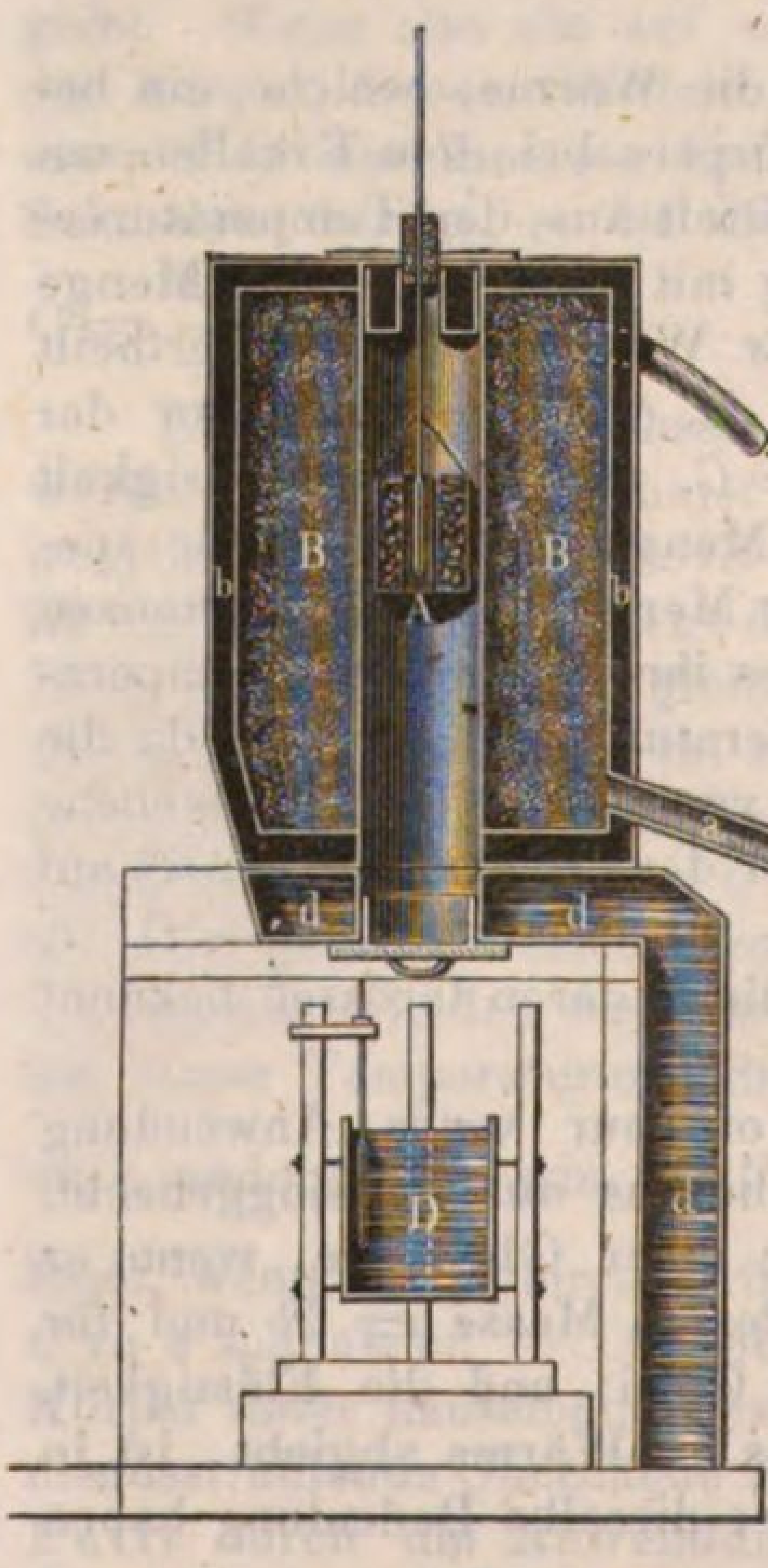
nannte Wasserwerth; d. h. dieses Product giebt an, mit wieviel Wasser dieses Gefäss bezüglich der Wärmemenge, die es behufs einer gewissen Temperaturerhöhung aufnehmen muss, gleichwerthig ist. Denselben Sinn hat es, wenn man von dem Wasserwerth des in die Flüssigkeit eingetauchten Thermometers u. a. spricht. Bedeute m' die wirklich zu einem Versuch angewendete Wassermasse + den Wasserwerthen des sie umschliessenden Gefässes, eines eingetauchten Rührers und des eingetauchten Theils des Thermometers, so ist, da bei Anwendung von Wasser $c = 1$:

$$M.(T-\mathfrak{T}).C + \mathfrak{M}.(T-\mathfrak{T}).\mathfrak{C} = m'(\mathfrak{T}-t),$$

oder: $$C = \frac{m'.(\mathfrak{T}-t) - \mathfrak{M}.\mathfrak{C}.(T-\mathfrak{T})}{M.(T-\mathfrak{T})}.$$

Durch Versuche, die auf dem Princip der Mengungsmethode beruhten, wurde zuerst gegen 1780 von Black, Irvine, Crawford und Wilke die Ungleichheit der Wärmemengen, welche gleiche Gewichte verschiedener Körper zum Zweck gleicher Temperaturerhöhung aufnehmen, und der Begriff der specifischen Wärme erkannt. Die zahlreichsten und genauesten Bestimmungen der specifischen Wärme hat Regnault nach dem folgenden Versuchsverfahren erhalten. Die wesentlichen Theile des angewendeten Apparates zeigt Fig. 4. Der zu untersuchende Körper befindet sich in einem Körbchen A aus feinem Messinggeflecht, geradezu hineingelegt, wenn er starr ist und in compacteren Stücken erhalten werden kann, oder in dicht verschliessbare Röhren aus dünnem Messingblech fest eingedrückt, wenn er nur feinpulverig zu erhalten ist, oder in Röhren aus dünnem Glase eingeschmolzen, wenn er flüssig ist. Das Körbchen hat die Form eines äusseren Cylinders, welcher unten an einen inneren sich anschliesst; in den Raum zwischen beiden Cylindern kommt der zu untersuchende Körper; in dem inneren Cylinder befindet sich, wenn das Körbchen in dem Erhitzungsapparat ist, das Reservoir eines Thermometers. — Der Erhitzungsapparat besteht aus drei sich umschliessenden Hüllen aus Weissblech. In den innersten Raum wird das Körbchen mit dem zu untersuchenden Körper, so wie es die Figur zeigt, an einen Faden gehängt; dieser Raum wird mittelst eines Deckels geschlossen, durch welchen die Röhre des erwärmten Thermometers und der Faden, welcher das Körbchen trägt, gehen; unten ist er mittelst eines Schiebers geschlossen. Durch den mittleren Raum BB lässt man andauernd einen Strom Wasserdampf streichen, welcher bei a eintritt und durch das Abzugsrohr c austritt. Der äusserste Raum bb,

Fig. 4.



welcher Luft enthält, hat den Zweck, den Raum *BB* vor der erkaltenden Einwirkung der äusseren Luft zu schützen. — Wenn man aus dem dauernd stationären Stande des Thermometers in *A* erkannt hat, dass der Körper im Körbchen seiner ganzen Masse nach die durch dies Thermometer angegebene Temperatur angenommen haben möge, schiebt man das mit Wasser gefüllte Calorimeter *D* unter den Erhitzungsapparat, entfernt rasch den den Raum *A* unten schliessenden Schieber, lässt das Körbchen — durch Loslassen des bis dahin eingeklemmt gewesenen Fadens, welcher es trägt — in das Wasser des Calorimeters sinken, und schiebt das letztere wieder fort. Dieser Uebergang des Körbchens aus dem Raume *A* in das Wasser des Calorimeters erfolgt in sehr kurzer Zeit; dazu, dass während derselben dem Calorimeter keine Wärme durch Strahlung von dem Erhitzungsapparat oder dem den Dampf für letzteren liefernden Siedegefässe zukomme, dient der knieförmige Behälter *d*, in welchem sich Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft befindet. — Das Calorimeter *D* ist aus sehr dünnem Messingblech gefertigt; es wird gehalten von zwei gekreuzten Seidenfäden, die ihrerseits an einem kleinen Holzschlitten befestigt sind, welcher sich in einer Fuge bewegt, so dass das Calorimeter sicher und rasch unter den Erhitzungsapparat und wieder von demselben weg vor ein Fernrohr, mittelst dessen das in das Wasser des Calorimeters tauchende Thermometer beobachtet wird, geschoben werden kann (bei dem Schieben des Calorimeters unter den Erhitzungsapparat wird die Röhre des Thermometers von einer entsprechenden Vertiefung in der Wandung des Erhitzungsapparates aufgenommen). Die Wassermenge im Calorimeter ist so abgemessen, dass sie nach dem Einsenken des Körbchens sammt dem zu untersuchenden Körper das Calorimeter fast ganz füllt, und diesem Wasser wird, auf Grund von Vorversuchen, eine solche Temperatur gegeben, dass die nach der Mengung (dem Einbringen des zu untersuchenden Körpers) resultirende Temperatur etwa eben soviel über der Temperatur der umgebenden Luft ist, als die Temperatur des Wassers vor der Mengung unter der der umgebenden Luft war; es gleichen sich durch letzteren Kunstgriff die in der ersten Hälfte der Zeit, innerhalb welcher nach der Mengung das Temperatur-Maximum eintritt, vom Calorimeter aus der Umgebung aufgenommene und die in der zweiten Hälfte dieser Zeit vom Calorimeter an die Umgebung abgegebene Wärmemenge gegenseitig annähernd aus, so dass eine Correction für etwa stattfindende Wärmeverluste während der Mengung in der Regel (wenn die Zeit, die vom Eintauchen des Körpers bis zum Eintreten des Temperaturmaximums verstreicht, nur wenige Minuten dauert) nur unerheblich ist. Von dem Eintauchen des Körbchens mit dem zu untersuchenden Körper an bis zu dem Eintreten des Temperaturmaximums wird das Wasser mittelst eines geeigneten Rührers in steter Mischung erhalten, damit es seiner ganzen Masse nach eine gleichförmige Temperatur annehme.

Es seien bei einem solchen Versuche zur Bestimmung der specifischen Wärme von Silber folgende Zahlen erhalten worden: Der Wasserwerth ($\mathfrak{M}.\mathfrak{C}$) des angewendeten Körbchens = 0,913 Grm.; das Gewicht des gekörnten Silbers = 496,72 Grm. (M); die Temperatur, welche das Silber im Erhitzungsapparat annahm, = 98,48° (T). Das Gewicht des Wassers im Calorimeter = 462,45 Grm., der Wasserwerth des Gefässes, des Rührers und des eingetauchten Theils des Thermometers

= 5,70 Grm. (also $m' = 468,15$ Grm.). Die Temperatur des Wassers im Calorimeter war im Augenblick vor der Mengung = 6,39° (= t); sie stieg in Folge des Eintauchens des Körbchens mit dem Silber auf 11,79° (= $\mathfrak{T}$). Hieraus berechnet sich nach der S. 392 gegebenen Formel die specifische Wärme des Silbers:

$$C = \frac{468,15 \, . \, 5,40 - 0,913 \, . \, 86,69}{496,72 \, . \, 86,69} = 0,0569.$$

Für die Ermittlung der specifischen Wärme von Körpern, die sich in Wasser lösen, wendete Regnault als Flüssigkeit in dem Calorimeter Terpentinöl an, dessen specifische Wärme genau bestimmt war. Es bedarf keiner besonderen Erörterung, wie die Rechnung in diesem Falle geführt wird.

Will man den zu untersuchenden Körper auf eine andere Temperatur, als eine der Siedhitze des Wassers nahe liegende, erhitzen, so kann man durch den Raum BB Dämpfe von Aether (Siedepunkt 34°C.) oder Alkohol (Siedepunkt 78°C.) oder Amylalkohol (Siedepunkt 132°C.) leiten. Für einige Körper war es von Wichtigkeit, ihre specifische Wärme für tief liegende Temperaturen zu bestimmen; zu dem Ende wurden sie in einem Raum, der mittelst einer aus Eis und Chlorcalcium bereiteten Kältemischung oder mittelst eines aus starrer Kohlensäure und Aether bestehenden Bades o. a. auf einer niedrigen Temperatur erhalten wurde, abgekühlt, dann rasch in das Wasser des Calorimeters gebracht und die durch sie bewirkte Temperaturerniedrigung beobachtet.

Kopp wendet zur Erwärmung der zu untersuchenden Körper, wenn diese sich in Glasröhren befinden, namentlich von Flüssigkeiten, ein Quecksilberbad an, welches sich in einem Wasser- oder Oelbade befindet und leicht längere Zeit auf constanter Temperatur erhalten werden kann. Das die Flüssigkeit enthaltende Glasgefäss lässt sich dann in einem Augenblick, ohne dass ihm etwas von der Flüssigkeit des Bades anhängt, in das Wasser des Calorimeters bringen.

Nach den im Vorstehenden beschriebenen Verfahren, namentlich nach der Mengungsmethode, ist die specifische Wärme einer grossen Anzahl von Körpern bestimmt worden. Diejenigen Bestimmungen, welche für die Erkenntniss der Beziehungen der specifischen Wärme zum Atomgewicht oder der Zusammensetzung von besonderer Wichtigtigkeit sind, folgen weiter unten zusammengestellt. Hier mag zunächst dargelegt werden, wie derselbe Körper in verschiedenen Zuständen Verschiedenheiten in der specifischen Wärme ergeben kann.

Dasselbe Metall kann, je nachdem es gegossen und weniger dicht oder gehämmert und dichter ist, oder nach anderen Verschiedenheiten der Anordnung seiner kleinsten Theilchen, eine etwas verschieden specifische Wärme haben. Hierauf bezügliche Bestimmungen von Regnault führten zu folgenden Resultaten. Weiches Kupfer ergab zwischen 100° und mittlerer Temperatur die specifische Wärme = 0,0948, dann kalt gehämmert 0,0935, dann wieder ausgeglüht 0,0949 (das specifische Gewicht des weichen Kupfers ist 8,788, das des gehämmerten 8,878). Blei und Zinn ergaben, nachdem sie der Wirkung des Prägestocks ausgesetzt gewesen waren, keine Abänderung ihrer specifischen Wärme. Derselbe Stahl ergab weich das specifische Gewicht 7,8609 und die specifische Wärme 0,1165, gehärtet das spe-

cifische Gewicht 7,7982 und die specifische Wärme 0,1175. Sogenanntes Cymbelmetall, 80 Proc. Kupfer und 20 Proc. Zinn enthaltend, ergab spröde die specifische Wärme 0,0858, glühend in Wasser abgelöscht und dadurch weicher gemacht 0,0862.

Bei krystallisirten Körpern in ihren verschiedenen Modificationen ist für grösseren Abstand vom Schmelzpunkt die specifische Wärme nicht wesentlich verschieden gefunden worden. Neumann bestimmte die specifische Wärme für den regulär-krystallirten Eisenkies = 0,1275, für den rhombisch-krystallisirten Speerkies = 0,1332; für den rhomboëdrisch-krystallisirten Kalkspath = 0,2046 (Regnault = 0,2086), für den rhombisch-krystallisirten Arragonit = 0,2018 (Regnault = 0,2085). — Ebenso ist für grösseren Abstand vom Schmelzpunkt kein wesentlicher Unterschied für die specifische Wärme gefunden worden bei der nicht (oder doch nicht deutlich) krystallinischen und der krystallisirten Modification einer Substanz; für künstlich dargestellte Titansäure fand Regnault die specifische Wärme = 0,1716, für solche die als Rutil krystallisirt war = 0,1703.

Es ist fraglich, ob das Grössersein der specifischen Wärme, welches man bei Versuchen, die nach der Mengungsmethode angestellt wurden, für den lockereren Zustand eines Körpers im Vergleich zu dem dichteren Zustand gefunden hat, überhaupt oder in welchem Betrag auf der wesentlichen Verschiedenheit dieser Zustände oder aber darauf beruhe, dass bei dem Eintauchen einer lockeren Substanz in Wasser eine Temperaturerhöhung eintritt, welche allgemein das Benetzen poröser Körper durch Flüssigkeiten begleitet, aber bei der Einwirkung verschiedener Substanzen verschieden gross ist. So fand Regnault z. B. die specifische Wärme für mässig stark geglühtes lockeres Nickeloxydul = 0,1623, für stark geglühtes = 0,1589; für künstlich dargestelltes Eisenoxyd nach mässigem Glühen = 0,1757, nach heftigem Glühen = 0,1681 (für krystallisirten Eisenglanz 0,1670).

Fraglich ist auch, welchen Antheil der eben hervorgehobene Umstand an den sehr ungleichen Zahlen hat, welche Regnault nach der Mengungsmethode für Kohlenstoff in den verschiedenen Zuständen desselben gefunden hat. Er fand für

mit Säuren ausgezogene, stark geglühte Thierkohle . .	0,2609
„ „ „ „ „ Holzkohle . . .	0,2415
Coaks (4,5 pC. Asche enthaltend) von engl. Cannel-Kohle	0,2031
„ (2,5 „ „ „) v. Steink. v. Rive de Giers	0,2009
„ (3,0 „ „ „) von Anthracit aus Wales	0,2017
„ (5,8 „ „ „) „ „ „ Philadelphia	0,2010
dichte sogenannte Gas-Kohle	0,2036
natürlichen Graphit	0,2019
Hohofen-Graphit	0,1970
Diamant .	0,1469

Für das Platin fand Regnault die specifische Wärme von Platinblech = 0,0324, die von Platinschwamm = 0,0329. Für krystallisirtes Silicium fand Derselbe die specifische Wärme = 0,1774 und für geschmolzenes = 0,1750, für graphitartiges Bor = 0,235 und für diamantartig-krystallisirtes = 0,250; bezüglich der letzteren Substanzen sind die Garantien der Reinheit nicht genügend gegeben.

Gegen den Schmelzpunkt und allgemein gegen solche Temperaturen hin, bei welchen die Umwandlung einer Modification eines Körpers in eine andere stattfindet, können die verschiedenen Modificationen desselben Körpers erheblich ungleiche specifische Wärmen ergeben. Aber es ist auch hier schwierig zu entscheiden, welchen Antheil hieran der Umstand hat, dass durch das Erwärmen Einer Modification zum Zweck der Bestimmung der specifischen Wärme ihre Umwandlung in eine andere unter Freiwerden von Wärme (vgl. bei Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen) eingeleitet werden und diese Umwandlung sich noch in dem Wasser des Calorimeters bis zu einem gewissen Betrage fortsetzen kann, der die für die specifische Wärme sich ergebende Zahl zu hoch ausfallen lässt.

Nach dem Schmelzen erstarrt der Schwefel zu einer aus monoklinometrischen Krystallen bestehenden, gewöhnlich und in wechselnder Menge auch amorphen Schwefel enthaltenden Masse. Der amorphe Schwefel geht gegen 100°C. hin rascher, bei gewöhnlicher Temperatur langsamer, der monoklinometrische bei gewöhnlicher Temperatur allmälig in rhombisch-krystallisirten (solcher ist auch der natürlich krystallisirt vorkommende) Schwefel über. Die Umwandlung des amorphen und des monoklinometrischen Schwefels in rhombischen ist von einem Freiwerden von Wärme begleitet. Regnault fand für Schwefel, welcher geschmolzen und in Stangen gegossen war und bald nach dieser Darstellung untersucht wurde, dass in dem Wasser des Calorimeters, in welches der auf 98°C. erhitzte Schwefel gebracht wurde, das Maximum der Temperatur nur äusserst langsam eintrat; diese Versuche ergaben für die specifische Wärme des Schwefels zwischen 98° C. und mittlerer Temperatur die Zahl 0,2026. Spätere Versuche ergaben ihm die specifische Wärme innerhalb derselben Temperaturgrenzen für natürlichen krystallisirten Schwefel = 0,1776, für jenen früher untersuchten, nun zwei Jahre aufbewahrten = 0,1764, für vor zwei Monaten geschmolzenen = 0,1803, für frisch geschmolzenen = 0,1844.

Die specifische Wärme des krystallinischen Selens fand Regnault zwischen 98° und 20°C. = 0,0762, die des amorphen (welches sich gegen 100° rasch unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu krystallinischem umwandelt) zwischen 87° und 19°C. = 0,1036, zwischen 77° und 18°C. = 0,1026. Aber bei niedrigeren Temperaturen ist die specifische Wärme des amorphen Selens der des krystallinischen gleich; die des amorphen wurde bei — 27° bis + 8°C. = 0,0746, bei — 21° bis + 7° C. = 0,0748, die des krystallinischen bei — 20° bis + 7°C. = 0,0732, bei — 16° bis + 7° C. = 0,0757 gefunden.

Die specifische Wärme des rothen (s. g. amorphen) Phosphors fand Regnault zwischen 98° und 15° C. = 0,1698, die des gelben zwischen + 30° und 10°C. = 0,1887, zwischen — 78° und + 10° = 0,1740 (Person zwischen — 21° und + 7°C. = 0,1788).

Glasige (amorphe) und undurchsichtige (krystallinische) arsenige Säure ergaben bei Regnault's Bestimmungen der specifischen Wärme zwischen 97° und 13°C. keine Verschiedenheit. Doch wandelte sich die glasige arsenige Säure während der Zeit, wo sie auf 97° erhitzt wurde, grossentheils zu undurchsichtiger um.

Für das krystallisirte phosphorsaure Natron $2NaO, HO . PO_5 + 24HO$, welches bei 36,4° C. schmilzt, fand Person die specifische Wärme zwischen — 21° und + 2° C. = 0,408. Das geschmolzene

und wieder erstarrte Salz ergab die specifische Wärme innerhalb derselben Temperaturgrenzen bedeutend grösser, = 0,68 bis 0,78; aber die durch Erstarrenlassen des geschmolzenen Salzes erhaltene Masse verändert sich allmälig (wird wieder zu dem krystallisirten Salz) unter Volumvergrösserung, welche namentlich dann beträchtlich ist, wenn man das geschmolzene Salz sehr rasch erstarren liess.

In dem Vorstehenden sind schon einige Angaben enthalten, welche darauf hinweisen, dass die specifische Wärme eines starren Körpers mit steigender Temperatur wächst. Dies ist für viele Körper nachgewiesen. Nach Dulong und Petit ist die specifische Wärme des Eisens

zwischen	0° u. 100°	0° u. 200°	0° u. 300°	0° u. 350° C.
=	0,1098	0,1150	0,1218	0,1255.

Ferner die specifische Wärme

	zwischen 0° u. 100°	zwischen 0° u. 300° C.		zwischen 0° u. 100°	zwischen 0° u. 300° C.
des Zinks . . .	0,0927	0,1015	des Kupfers .	0,0949	0,1013
„ Antimons	0,0507	0,0549	„ Platins . .	0,0355	0,0355
„ Silbers . .	0,0557	0,0611	„ Glases . .	0,177	0,190.

Die specifische Wärme des Platins ist nach Pouillet:

zwischen 0° u. 100° C.	= 0,0335	zwischen 0° u. 600° C.	= 0,0356
„ „ „ 200	„ 0,0339	„ „ „ 700	„ 0,0360
„ „ „ 300	„ 0,0343	„ „ „ 800	„ 0,0364
„ „ „ 400	„ 0,0348	„ „ „ 1000	„ 0,0373
„ „ „ 500	„ 0,0352	„ „ „ 1500	„ 0,0394

Nach Regnault's Bestimmungen ist die specifische Wärme des Bleies zwischen — 78° und + 10° C. = 0,03065, zwischen + 14° und 98° C. = 0,03140.

Neuere Untersuchungen über die Zunahme der specifischen Wärme von Metallen bei steigender Temperatur sind von Bède und von Byström ausgeführt worden. Bède fand die specifische Wärme für:

Eisen zwisch.	15 u. 100° C.	= 0,1123	Kupfer zwisch.	15 u. 100° C.	= 0,0933
„	16 „ 142	„ 0,1153	„	16 „ 172	„ 0,0948
„	20 „ 247	„ 0,1233	„	17 „ 247	„ 0,0968
Zinn „	15 „ 100	„ 0,0545	Zink „	16 „ 101	„ 0,0909
„	15 „ 172	„ 0,0575	„	17 „ 172	„ 0,0939
„	16 „ 213	„ 0,0583	„	17 „ 213	„ 0,0956
Antimon „	13 „ 106	„ 0,0486	Wismuth „	13 „ 106	„ 0,0289
„	15 „ 175	„ 0,0499	„	15 „ 175	„ 0,0304
„	12 „ 209	„ 0,0507	„	13 „ 205	„ 0,0309
Blei „	14 „ 108	„ 0,0305	desgl. gerein.	9 „ 102	„ 0,0298
„	16 „ 172	„ 0,0317			

Byström fand die specifische Wärme für

	Roheisen	Gussstahl	reines Eisen	Silber	Platin
bei 0° C.	0,12768	0,11782	0,11164	0,05698	0,03239
„ 50	0,12830	0,11850	0,11237	0,05715	0,03248
„ 100	0,12954	0,11986	0,11380	0,05749	0,03267
„ 150	0,13140	0,12190	0,11595	0,05800	0,03295
„ 200	0,13388	0,12462	0,11882	0,05868	0,03333
„ 250	0,13698	0,12802	0,12241	0,05953	0,03380
„ 300	0,14070	0,13211	0,12672	0,06055	0,03475

E. Desains fand die specifische Wärme des Eises zwischen — 20° und 0° C. = 0,513, Person zwischen — 20° und 0°C. = 0,504, Hess zwischen — 14° und 0° C. = 0,533. Aber zwischen — 78° und 0° C. wurde die specifische Wärme des Eises durch Regnault = 0,474, und zwischen — 21° und — 2° C. durch Person = 0,480 gefunden; Letzterer ist der Ansicht, dass das Eis schon etwas unter seinem Schmelzpunkt, zwischen — 2° und 0°C., einen Theil seiner Schmelzwärme binde.

Für die Zunahme der specifischen Wärme eines starren Körpers gegen den Schmelzpunkt hin geben auch die S. 408 zu besprechenden Metalllegirungen Beispiele ab. Namentlich aber zeigt sich eine beträchtliche Zunahme in den bei der Bestimmung der specifischen Wärme eines Körpers sich ergebenden Zahlen bei den Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes desselben, bei welchen schon Erweichung des Körpers eintritt; die Zahlen für die specifische Wärme schliessen dann auch den Betrag an Wärme in sich, welcher zur Erweichung gebunden wird und ein Theil der bei dem Schmelzen latent werdenden Wärme ist. So erhielt Person für die specifische Wärme von bei 61,8° C. schmelzendem gelbem Bienenwachs die Zahlen:

zwischen	— 21° u. + 3°	+ 6° u. 26°	26° u. 42°	42° u. 58° C.
	0,4287	0,504	0,82	1,72

Alluard fand für die specifische Wärme des bei 79,9° C. schmelzenden Naphtalins:

zwischen	— 26° u. + 18°	0° u. 20°	20° u. 65° C.
	0,3096	0,3208	0,3249

Die specifische Wärme, welche ein Körper im flüssigen Zustande zeigt, kann von der für den starren Zustand geltenden wenig verschieden sein wie z. B. bei dem Quecksilber, oder sehr verschieden wie z. B. bei dem Wasser, dem Jod u. a. Folgende Zusammenstellung zeigt für einige Körper, welche specifischen Wärmen für sie für den starren und den flüssigen Zustand innerhalb der angegebenen Temperaturgrenzen von verschiedenen Beobachtern gefunden wurden (*A* bedeutet Alluard, *F. S* Favre und Silbermann, *P* Person, *R* Regnault):

	starr		flüssig	
	zwischen			zwischen
Quecksilber	— 78° u. — 40° C.	0,0319 *R*	0,0333 *R*	+ 12° u. 98° C.
Zinn	+ 13 „ + 99	0,0562 *R*	0,0637 *P*	250 „ 350
Wismuth	+ 13 „ + 98	0,0308 *R*	0,0363 *P*	280 „ 380
Blei	+ 14 „ + 98	0,0314 *R*	0,0402 *P*	350 „ 450
Brom	— 78 „ — 20	0,0843 *R*	0,1109 *R*	12 „ 48
Jod	+ 9 „ + 98	0,0541 *R*	0,1082 *F. S*	107 „ 180
Schwefel	+ 14 „ + 98	0,2026 *R*	0,234 *P*	120 „ 150
Phosphor	— 78 „ + 10	0,1740 *R*	0,2045 *P*	44 „ 51
Wasser	— 78 „ 0	0,474 *R*	1,0000	0 „ 20
Ca Cl + 6 H O	— 21 „ + 2	0,345 *P*	0,555 *P*	34 „ 79
2NaO, HO . P O_5 + 24 HO	— 21 „ + 3	0,408 *P*	0,747 *P*	40 „ 80
NaO . N O_5	+ 14 „ + 98	0,2782 *R*	0,413 *P*	320 „ 430
KO . N O_5	+ 13 „ + 98	0,2388 *R*	0,3319 *P*	350 „ 435
Wachs	— 21 „ + 3	0,4287 *P*	0,499 *P*	65 „ 100
Naphtalin	0 „ + 20	0,3208 *A*	0,4176 *A*	80 „ 130

Bei den Flüssigkeiten ist im Allgemeinen die Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur sehr beträchtlich. — Nach Dulong und Petit ist die specifische Wärme des Quecksilbers zwischen 0° und 100° C. = 0,030, zwischen 0° und 300° C. = 0,350. — Neumann bestimmte die specifische Wärme des Wassers bei 100° C., gegen die des Wassers bei 27,5° C. als Einheit, = 1,0127. Nach Regnault ist die Quantität Wärme Q, welche 1 Gew.-Th. Wasser von t^0 C. bei dem Erkalten auf 0° verliert, in Wärme-Einheiten (Eine Wärme-Einheit = der Wärmemenge, welche 1 Gew.-Th. Wasser von 0° zur Erwärmung um 1° aufnimmt) ausgedrückt durch die Formel:

$$Q = t + 0{,}00002\,t^2 + 0{,}0000003\,t^3,$$

und die specifische Wärme C des Wassers bei t^0, als die Wärmemenge welche 1 Gew.-Th. Wasser von t^0 zur Erwärmung auf $(t+1)^0$ braucht, durch:

$$C = 1 + 0{,}00004\,t + 0{,}0000009\,t^2;$$

nach welchen Formeln sich folgende zusammengehörige Werthe ergeben:

t	Q	C	t	Q	C	t	Q	C
0° C.	0,000	1,0000	100° C.	100,500	1,0130	200° C.	203,200	1,0440
50	50,087	1,0042	150	151,462	1,0262	230	234,708	1,0568

Zwischen 0° und 25° C. ändert sich die specifische Wärme des Wassers so wenig, dass sie bei den Versuchen über specifische Wärme innerhalb jener Temperaturen constant und = 1 gesetzt werden kann.

Bei der oft sehr starken Aenderung der specifischen Wärme von Flüssigkeiten mit der Temperatur unterscheidet man die zwischen zwei weiter von einander abstehenden Temperaturen t und t' gefundene mittlere specifische Wärme von derjenigen, welche einer Flüssigkeit zwischen t^0 und $(t + 1)^0$ zukommt; letztere bezeichnet Regnault als die elementare specifische Wärme bei t^0. Es hat dieser Forscher die letztere Grösse C und als Grundlage für diese Bestimmung Q im oben erläuterten Sinne für mehrere Flüssigkeiten bestimmt; wie rasch sich bei mehreren derselben C mit der Temperatur ändert, geht aus Folgendem hervor. Regnault fand z. B.:

Für Alkohol: $Q = 0{,}54754\,t + 0{,}0011218\,t^2 + 0{,}0000022060\,t^3$,
$C = 0{,}54754 + 0{,}0022436\,t + 0{,}0000066180\,t^2$;

d. i. für	— 20°	0°	+ 20°	40°	60°	80° C.
$C =$	0,50532	0,54754	0,59506	0,64788	0,70599	0,76938.

Für Terpentinöl: $Q = 0{,}41058\,t + 0{,}00061934\,t^2 - 0{,}0000013274\,t^3$,
$C = 0{,}41058 + 0{,}00123868\,t - 0{,}0000039822\,t^2$;

d. i. für	— 20°	0°	+ 20°	40°	60° C.
$C =$	0,38421	0,41058	0,43376	0,45376	0,47056
für	80°	100°	120°	140°	160° C.
$C =$	0,48419	0,49463	0,50188	0,50594	0,50682.

Für Schwefelkohlenstoff: $Q = 0{,}23523\,t + 0{,}000081516\,t^2$,
$C = 0{,}23523 + 0{,}000163032\,t$;

d. i. für:	— 30°	0°	+ 30°	45° C.
$C =$	0,23034	0,23523	0,24012	0,24257.

Für Aether: $Q = 0{,}52899\,t + 0{,}00029587\,t^2$,
$C = 0{,}52899 + 0{,}00059174\,t$;

d. i. für:	— 30°	0°	+ 30°	35° C.
$C =$	0,51126	0,52901	0,54676	0,54971.

Für essigs. Aethyl: $Q = 0{,}52741\,t + 0{,}00052321\,t^2$,
$C = 0{,}52741 + 0{,}00104642\,t$;

d. i. für:	— 30°	0°	+ 30°	60° C.
$C =$	0,49602	0,52741	0,55880	0,59019.

Für einige Flüssigkeiten fand Regnault die Zunahme der specifischen Wärme mit steigender Temperatur weniger beträchtlich; so z. B. ausser für Wasser auch

für Chloroform: $Q = 0{,}23235\,t + 0{,}000050715\,t^2$,
$C = 0{,}23235 + 0{,}000101430\,t$;

d. i. für:	— 30°	0°	+ 30°	60° C.
$C =$	0,22931	0,23235	0,23539	0,23843.

Für eine grosse Zahl von Flüssigkeiten kennt man nur die mittlere specifische Wärme zwischen weiter von einander abstehenden Temperaturen. Nach der Mengungsmethode haben Favre u. Silbermann, Andrews und Regnault diese Eigenschaft für viele Flüssigkeiten zwischen dem Siedepunkt und mittlerer Temperatur und Kopp zwischen etwa 40° und 20° C., nach der Erkaltungsmethode Regnault zwischen 20° und 15°, 15° und 10°, 10° und 5° C. ermittelt.

Merkwürdige Beziehungen sind ermittelt worden zwischen der specifischen Wärme starrer Körper und dem Atomgewicht oder der Zusammensetzung derselben.

Dulong und Petit zeigten 1819, dass für eine Anzahl chemischer Elemente bei der Multiplication der für die specifische Wärme für den starren Zustand gefundenen Zahlen mit den damals angenommenen Atomgewichten sich annähernd dasselbe Product ergiebt. Für Wismuth und Gold wurde damals das Atomgewicht im Vergleich zu dem der meisten anderen Metalle halb so gross angenommen, als dies jetzt gewöhnlich geschieht; für Silber setzten es Dulong und Petit gleichfalls halb so gross. Die diesen Annahmen entsprechenden, in der folgenden Zusammenstellung auf O = 8 bezogenen und den neueren Bestimmungen gemäss berichtigten Atomgewichte geben mit den specifischen Wärmen, wie sie Dulong und Petit nach der Erkaltungsmethode ermittelt hatten, folgende Producte:

	Specifische Wärme nach Dulong und Petit.	Atomgewicht.	Product.
Wismuth	0,0288	105	3,02
Blei	0,0293	103,5	3,03
Gold	0,0298	98,5	2,94
Platin	0,0314	98,7	3,10
Zinn	0,0514	59	3,03
Silber	0,0557	54	3,01
Zink	0,0927	32,6	3,02
Kupfer	0,0949	31,7	3,01
Nickel	0,1035	29,4	3,04
Eisen	0,1100	28	3,08
Schwefel	0,1880	16	3,01

Dulong und Petit sprachen als allgemein gültiges Gesetz, das dann nach ihnen benannt wurde, den Satz aus: Die Atome aller ein-

fachen Körper haben genau dieselbe Wärmecapacität. Ihre Bestimmungen der specifischen Wärme für einzelne starre Elemente namentlich für Tellur und Kobalt entsprachen aber diesem Gesetze nur, wenn die Atomgewichte dieser Körper, wie sie damals angenommen waren, in einer Weise abgeändert wurden, die vom chemischen Standpunkt aus als nicht zulässig erschien. — Die Ausnahmen, welche diese Elemente zu bieten schienen, hat Regnault durch Ermittlung richtigerer Werthe für die specifische Wärme derselben beseitigt. Er hat ausserdem für eine sehr grosse Zahl von Elementen die specifische Wärme nach der Mengungsmethode genauer, und für viele zuerst bestimmt. Er betrachtet das Dulong-Petit'sche Gesetz als ein gültiges und setzt, damit diesem Gesetz genügt werde, das Atomgewicht ausser für Silber auch noch für eine Anzahl anderer Elemente nur halb so gross, als dies Seitens der Chemiker in der Zeit, wo man das Verhältniss der Atomgewichte als durch das der Aequivalentgewichte gegeben betrachtete, geschah. Die so, dass das Dulong-Petit'sche Gesetz annähernd wenigstens zutreffe, angenommenen Atomgewichte werden oft als thermische Atomgewichte bezeichnet; sie sind in die folgende Tabelle (siehe S. 402) auf O = 8 bezogen und nach den neueren Bestimmungen berichtigt aufgenommen (die von den bisher gebräuchlichen Atomgewichts-Annahmen abweichenden, nur halb so gross gesetzten Atomgewichte sind durch Zeichen, die mit kleinen Buchstaben geschrieben sind, angedeutet), zusammen mit Regnault's Bestimmungen der specifischen Wärme der starren Elemente (wo dieser Forscher dasselbe Element wiederholt untersuchte, sind die als die zuverlässigeren betrachteten Resultate angeführt) und den sich aus beiden Grössen ergebenden Producten.

Als Grund dafür, dass das Dulong-Petit'sche Gesetz nur annähernd zutreffe, hat man den Umstand hervorgehoben, dass man für die starren Elemente nicht die wahren specifischen Wärmen — als solche die für constantes Volum betrachtet — sondern nur diese + den Ausdehnungswärmen bestimme (vergl. S. 389), bei Multiplication der ersteren mit den Atomgewichten aber sich Eine Zahl constant als Product ergeben könne, welcher die bei Multiplication der experimental bestimmten specifischen Wärmen mit den Atomgewichten sich ergebenden Producte nur mehr oder weniger nahe kommen; ferner: dass für die starren Elemente die specifischen Wärmen je nach der Temperatur etwas verschieden sind [1]) und sich für verschiedene Elemente für dieselbe Aenderung der Temperatur in ungleichem Grade ändern, und dass es nicht wahrscheinlich sei, dass gerade für mittlere Temperaturen oder diesen nahekommende die specifischen Wärmen der verschiedenen starren Elemente respect. die Producte aus den specifischen Wärmen und den Atomgewichten vergleichbar seien; endlich, dass auch für dieselbe Temperatur die specifische Wärme eines Elementes, je nach den verschiedenen Zuständen desselben, eine etwas sich ändernde sein könne. Aber wenn auch Alles dies dafür, weshalb das Dulong-Petit'sche Gesetz im Allgemeinen nur annähernd zutrifft, eine Erklärung abgeben kann, bleiben doch einzelne Fälle, in welchen die Er-

[1]) In der Tabelle auf S. 402 sind die specifischen Wärmen, wo die Temperatur auf die Grösse derselben von erheblichem Einfluss ist, so, wie sie für die niedrigsten Versuchstemperaturen gefunden wurden, angegeben.

	Specifische Wärme nach Regnault	Atomgewicht	Product
Aluminium . .	0,2143 zwischen 98° u. 25° C.	Al = 13,7	2,94
Antimon . . .	0,0508 „ 97 „ 15	sb = 61	3,10
Arsen	0,0814 „ 98 „ 13	as = 37,5	3,05
Blei	0,0314 „ 98 „ 14	Pb = 103,5	3,25
Bor	0,250 „ 98 „ 11	B = 10,9	2,73
Brom	0,0843 „ — 78 „ — 20	br = 40	3,37
Cadmium . . .	0,0567 „ 98 „ 16	Cd = 56	3,18
Eisen	0,1138 „ 98 „ 17	Fe = 28	3,19
Gold	0,0324 „ 98 „ 12	au = 98,5	3,19
Jod	0,0541 „ 98 „ 9	j = 63,5	3,44
Iridium	0,0326 „ 99 „ 17	Ir = 99	3,23
Kalium	0,1655 „ — 78 „ ?	k = 19,55	3,24
Kobalt	0,1067 „ 98 „ 9	Co = 29,4	3,14
Kohlenstoff . .	vergl. S. 395 u. 402.		
Kupfer	0,0952 zwischen 98 u. 17	Cu = 31,7	3,02
Lithium	0,9408 „ 100 „ 27	li = 3,5	3,29
Magnesium . .	0,2499 „ 98 „ 23	Mg = 12	3,00
Mangan	0,1217 „ 97 „ 14	Mn = 27,5	3,35
Molybdän . . .	0,0722 „ 98 „ 12	Mo = 48	3,47
Natrium	0,2934 „ — 34 „ 7	na = 11,5	3,37
Nickel	0,1092 „ 97 „ 14	Ni = 29,4	3,21
Osmium	0,0311 „ 98 „ 19	Os = 99,6	3,10
Palladium . . .	0,0593 „ 98 „ 14	Pd = 53,3	3,16
Phosphor . . .	0,1740 „ — 78 „ 10	p = 15,5	2,70
Platin	0,0324 „ 99 „ 12	Pt = 98,7	3,20
Quecksilber . .	0,0319 „ — 78 „ — 40	Hg = 100	3,19
Rhodium . . .	0,0580 „ 97 „ 11	Rh = 52,2	3,03
Schwefel . . .	0,2026 „ 98 „ 14	S = 16	3,24
Selen	0,0746 „ — 20 „ 7	Se = 39,7	2,91
Silber	0,0570 „ 99 „ 13	ag = 54	3,08
Silicium	vergl. S. 395 u. 402.		
Tellur	0,0474 zwischen 98 u. 18	Te = 64	3,03
Thallium . . .	0,0336 „ 100 „ ?	tl = 102	3,43
Wismuth . . .	0,0308 „ 98 „ 13	bi = 105	3,23
Wolfram . . .	0,0334 „ 98 „ 12	W = 92	3,07
Zink	0,0956 „ 99 „ 14	Zn = 32,6	3,12
Zinn	0,0562 „ 99 „ 13	Sn = 59	3,32

klärung für die Abweichung von demselben — seine Gültigkeit im Allgemeinen angenommen — fehlt; Regnault selbst betrachtete es für den Kohlenstoff und das Silicium als möglich, dass diese Körper eine Ausnahme von jenem Gesetze machen. Es wird darauf, ob das Dulong-Petit'sche Gesetz ein allgemein gültiges sei, S. 411 ff. zurückgekommen.

Eine dem für unzerlegbare Körper aufgestellten Dulong-Petit'schen Gesetz entsprechende Regelmässigkeit wiess Neumann 1831 für zusammengesetzte Körper nach, dass nämlich bei analog zusammengesetzten Verbindungen die specifischen Wärmen den Atomgewichten umgekehrt proportional sind. Er zeigte dies an sehr verschiedenartigen Verbindungen; die folgende Zusammenstellung giebt die von ihm für die Oxyde und die Schwefelmetalle nach der Erkaltungsmethode, für die schwefelsauren und die kohlensauren Salze nach der Mengungsmethode gefundenen specifischen Wärmen, die auf O = 8 bezogenen und

nach den neueren Bestimmungen berichtigten Atomgewichte [1]), und die Producte aus beiden Grössen.

	Specifische Wärme nach Neumann	Atomgewicht	Product
	Oxyde RO:		
MgO	künstlich dargestellt . . . 0,276	20	5,6
HgO	„ „ . . . 0,049	108	5,3
ZnO	„ „ . . . 0,132	40,6	5,3
CuO	„ „ . . . 0,137	39,7	5,4
	Oxyde R_2O_3:		
Fe_2O_3	Eisenglanz 0,164	80	13,1
Cr_2O_3	künstlich dargestellt . . . 0,196	76,2	14,4
Pb_2O_3	Mennige 0,0616	231	14,2
	Schwefelmetalle RS:		
HgS	Zinnober 0,052	116	6,0
AsS	Realgar 0,130	53,5	7,0
PbS	Bleiglanz 0,053	119,5	6,3
ZnS	Zinkblende 0,112	48,6	5,4
	Schwefelsaure Salze $RO.SO_3$:		
$CaO.SO_3$	Anhydrit 0,1854	68	12,6
$SrO.SO_3$	Cölestin 0,1356	91,8	12,4
$BaO.SO_3$	Schwerspath 0,1088	116,5	12,7
$PbO.SO_3$	Bleivitriol 0,0848	151,5	12,8
	Kohlensaure Salze $RO.CO_2$:		
$CaO.CO_2$	Kalkspath 0,2044	50	10,2
$FeO.CO_2$	Eisenspath 0,1819	58	10,5
$ZnO.CO_2$	Zinkspath 0,1712	62,6	10,7
$BaO.CO_2$	Witherit 0,1078	98,5	10,6
$PbO.CO_2$	Weissbleierz 0,0814	133,5	10,8
$SrO.CO_2$	Strontianit 0,1445	73,8	10,6

Neumann selbst hat die für die specifische Wärme einiger dieser Verbindungen angegebenen Werthe, welche er nach der Erkaltungsmethode ermittelt hatte, durch Bestimmungen nach der Mengungsmethode berichtigt, wo sich denn (z. B. für Realgar und Zinkblende) noch etwas grössere Annäherung der für Glieder Einer Gruppe sich ergebenden Producte herausstellte.

Für eine viel grössere Zahl chemischer Verbindungen hat Regnault das Zutreffen der Regelmässigkeit, dass bei analog zusammengesetzten Verbindungen die Producte aus den specifischen Wärmen und den Atomgewichten annähernd gleich sind, bestätigt gefunden. Er hat nachgewiesen, dass diese Regelmässigkeit dann zutrifft, wenn man die Formeln der Verbindungen unter Zugrundelegung der s. g. thermischen Atomgewichte (vgl. S. 401) geschrieben vergleicht; die Analogie der Zusammensetzung, soweit sie für die Vergleichung der specifischen Wärmen mit den Atomgewichten in Betracht kommt, hängt ab davon, ob die verglichenen Verbindungen in ähnlicher Weise nach thermischen Atomgewichten der in ihnen enthaltenen Elemente zusammengesetzt sind, aber nicht davon, wie die Verbindungen nach den bisher von den

[1]) Das Atomgewicht des Arsens nach Berzelius Annahme halb so gross, als es sonst in diesem Werke durch As ausgedrückt ist, gesetzt.

Chemikern gewöhnlich angenommenen chemischen Atomgewichten (sofern diese von den thermischen verschieden sind) zusammengesetzt sind. So z. B. stellen sich bezüglich der annähernden Gleichheit der Producte aus den specifischen Wärmen und den Atomgewichten arsenige Säure und Wismuthoxyd nicht mit den Formeln AsO_3 und BiO_3 zu Molybdänsäure MoO_3 und Wolframsäure WO_3, sondern mit den Formeln as_2O_3 und bi_2O_3 zu Chromoxyd Cr_2O_3 und Eisenoxyd Fe_2O_3; so Chlorkalium und Chlorsilber nicht mit den Formeln KЄl und AgЄl oder Kcl_2 und $Agcl_2$ zu Chlorcalcium CaЄl oder $Cacl_2$ und Quecksilberchlorid HgЄl oder $Hgcl_2$, sondern mit den Formeln k_2cl_2 und ag_2cl_2 zu Kupferchlorür Cu_2cl_2 und Quecksilberchlorür Hg_2cl_2; so stellen sich die Alkali- (z. B. die Natron-) und Silberoxydsalze nicht mit den Formeln NaO . X und AgO . X (wenn X eine wasserfreie Säure bedeutet) zu den Kalksalzen CaO . X und den Bleioxydsalzen PbO . X, sondern den ersteren Salzen kommen für die Betrachtung der Beziehungen der specifischen Wärmen zu den Atomgewichten die Formeln na_2O . X und ag_2O . X zu.

Die folgende Zusammenstellung enthält Regnault's (nach der Mengungsmethode, zwischen nahezu 100° C. und mittlerer Temperatur ausgeführten) Bestimmungen der specifischen Wärme von Verbindungen, die Formeln derselben nach den von Regnault angenommenen (thermischen) Atomgewichten der Elemente geschrieben, die Atomgewichte und die Producte aus den letzteren und den specifischen Wärmen.

	Specifische Wärme nach Regnault		Atomgewicht	Product
	Oxyde RO:			
PbO	gepulvert	0,0512	111,5	5,7
„	geschmolzen	0,0509	„	5,7
HgO		0,0518	108	5,6
MnO		0,1570	35,5	5,6
CuO		0,1420	39,7	5,6
NiO	schwächer geglüht	0,1623	37,5	6,1
„	stark geglüht	0,1589	„	5,9
MgO		0,2439	20	4,9
ZnO		0,1248	40,6	5,1
	Oxyde R_2O_3:			
Fe_2O_3	schwach geglüht	0,1757	80	14,1
„	nochmals geglüht	0,1717	„	13,7
„	stark geglüht	0,1681	„	13,4
„	Eisenglanz	0,1670	„	13,4
as_2O_3		0,1279	99	12,7
Cr_2O_3		0,1796	76,2	13,7
bi_2O_3		0,0605	234	14,2
sb_2O_3		0,0901	146	13,2
Al_2O_3	Corund	0,1976	51,4	10,2
„	Saphir	0,2173	„	11,2
	Oxyde RO_2:			
SnO_2	Zinnstein	0,0933	75	7,0
TiO_2	künstlich dargestellt	0,1716	41	7,0
„	Rutil	0,1703	„	7,0
sbO_2		0,0954	77	7,3

	Specifische Wärme nach Regnault	Atom-gewicht	Product
	Oxyde RO_3:		
WO_3	 0,0798	116	9,3
MoO_3	 0,1324	72	9,5
SiO_3	Quarz 0,1913	„	8,6
BO_3	geschmolzen 0,2374	34,9	8,3
	Oxyd R_3O_4:		
Fe_3O_4	Magneteisenstein 0,1678	116	19,4
	Schwefelmetalle RS:		
FeS	geschmolzen 0,1357	44	6,0
NiS	geschmolzen 0,1281	45,4	5,8
CoS	geschmolzen 0,1251	45,4	5,7
PbS	Bleiglanz 0,0509	119,5	6,1
ZnS	Zinkblende 0,1230	48,6	6,0
HgS	 0,0512	116	5,9
SnS	geschmolzen 0,0837	75	6,3
	Schwefelmetalle R_2S_3		
sb_2S_3	geschmolzen 0,0840	170	14,3
bi_2S_3	geschmolzen 0,0600	258	15,5
	Schwefelmetalle RS_2		
FeS_2	Eisenkies 0,1301	60	7,8
SnS_2	Musivgold 0,1193	91	10,8
MoS_2	Molybdänglanz 0,1233	80	9,9
	Schwefelmetalle R_2S:		
Cu_2S	geschmolzen 0,1212	79,4	9,6
ag_2S	geschmolzen 0,0746	124	9,3
	Chlormetalle R_2cl_2:		
li_2cl_2	geschmolzen 0,2821	42,5	12,0
na_2cl_2	geschmolzen 0,2140	58,5	12,5
k_2cl_2	geschmolzen 0,1730	74,6	12,9
Hg_2cl_2	sublimirt 0,0521	235,5	12,3
Cu_2cl_2	geschmolzen 0,1383	98,9	13,7
ag_2cl_2	geschmolzen 0,0911	143,5	13,1
	Chlormetalle Rcl_2:		
$Bacl_2$	geschmolzen 0,0896	104	9,3
$Srcl_2$	geschmolzen 0,1199	79,3	9,5
$Cacl_2$	geschmolzen 0,1642	55,5	9,1
$Mgcl_2$	geschmolzen 0,1946	47,5	9,2
$Pbcl_2$	geschmolzen 0,0664	139	9,2
$Hgcl_2$	sublimirt 0,0689	135,5	9,3
$Zncl_2$	geschmolzen 0,1362	68,1	9,3
$Sncl_2$	geschmolzen 0,1016	94,5	9,6
$Mncl_2$	geschmolzen 0,1426	63	9,0
	Brommetalle R_2br_2:		
k_2br_2	geschmolzen 0,1132	119,1	13,5
na_2br_2	geschmolzen 0,1384	103	14,3
ag_2br_2	geschmolzen 0,0739	188	13,9
	Brommetall Rbr_2:		
$Pbbr_2$	geschmolzen 0,0533	183,5	9,8

	Specifische Wärme nach Regnault	Atom-gewicht	Product
	Jodmetalle R_2j_2:		
k_2j_2	geschmolzen 0,0819	166,1	13,6
na_2j_2	geschmolzen 0,0868	150	13,0
Hg_2j_2	 0,0395	327	12,9
ag_2j_2	geschmolzen 0,0616	235	14,5
Cu_2j_2	geschmolzen 0,0687	190,4	13,1
	Jodmetalle Rj_2:		
Pbj_2	geschmolzen 0,0427	230,5	9,8
Hgj_2	geschmolzen 0,0420	227	9,5
	Fluormetall Rfl_2:		
$Ca\,fl_2$	Flussspath 0,2149	39	8,4
	Salpetersaure Salze $R_2O.n_2O_5$:		
$k_2O.n_2O_5$	geschmolzen 0,2388	101,1	24,1
$na_2O.n_2O_5$	geschmolzen 0,2782	85	23,6
$ag_2O.n_2O_5$	geschmolzen 0,1435	170	24,4
	Salpetersaures Salz $RO.n_2O_5$:		
$BaO.n_2O_5$	 0,1523	130,5	19,9
	Chlorsaures Salz $R_2O.cl_2O_5$:		
$k_2O.cl_2O_5$	geschmolzen 0,2096	122,6	25,7
	Pyrophosphorsaure Salze $2R_2O.p_2O_5$:		
$2k_2O.p_2O_5$	geschmolzen 0,1910	165,2	31,5
$2na_2O.p_2O_5$	geschmolzen 0,2283	133	30,3
	Pyrophosphorsaures Salz $2RO.p_2O_5$:		
$2PbO.p_2O_5$	geschmolzen 0,0821	294	24,1
	Metaphosphorsaures Salz $RO.p_2O_5$:		
$CaO.p_2O_5$	geschmolzen 0,1992	99	19,7
	Phosphorsaures Salz $3RO.p_2O_5$:		
$3PbO.p_2O_5$	 0,0798	405,5	32,4
	Arsensaures Salz $R_2O.as_2O_5$:		
$k_2O.as_2O_5$	geschmolzen 0,1563	162,1	25,3
	Arsensaures Salz $3RO.as_2O_5$:		
$3PbO.as_2O_5$	geschmolzen 0,0728	449,5	32,7
	Schwefelsaure Salze $R_2O.SO_3$:		
$k_2O.SO_3$	geschmolzen 0,1901	87,1	16,6
$na_2O.SO_3$	geschmolzen 0,2312	71	16,4
	Schwefelsaure Salze $RO.SO_3$:		
$BaO.SO_3$	Schwerspath 0,1129	116,5	13,1
$SrO.SO_3$	künstlich dargestellt . . . 0,1428	91,8	13,1
$PbO.SO_3$	künstlich dargestellt . . . 0,0872	151,5	13,2
$CaO.SO_3$	geglühter Gyps 0,1966	68	13,3
$MgO.SO_3$	entwässertes Bittersalz . . . 0,2216	60	13,3
	Chromsaure Salze:		
$k_2O.CrO_3$	 0,1851	97,2	18,1
$k_2O.2CrO_3$	 0,1894	147,3	27,9

	Specifische Wärme nach Regnault	Atom-gewicht	Product
	Borsaure Salze $R_2O.2BO_3$:		
$k_2O.2BO_3$	geschmolzen 0,2198	116,9	25,7
$na_2O.2BO_3$	geschmolzen 0,2382	100,8	24,0
	Borsaures Salz $RO.2BO_3$:		
$PbO.2BO_3$	geschmolzen 0,1141	181,3	20,7
	Borsaure Salze $R_2O.BO_3$:		
$k_2O.BO_3$	geschmolzen 0,2048	82	16,8
$na_2O.BO_3$	geschmolzen 0,2571	65,9	16,9
	Borsaures Salz $RO.BO_3$:		
$PbO.BO_3$	geschmolzen 0,0905	146,4	13,2
	Kohlensaure Salze $R_2O.CO_2$:		
$k_2O.CO_2$	geschmolzen 0,2162	69,1	14,9
$na_2O.CO_2$	geschmolzen 0,2728	53	14,5
	Kohlensaure Salze $RO.CO_2$:		
$CaO.CO_2$	Kalkspath 0,2086	50	10,4
"	Arragonit 0,2085	"	10,4
"	Weisser Marmor 0,2159	"	10,8
"	Grauer Marmor 0,2099	"	10,5
"	Weisse Kreide 0,2149	"	10,7
$BaO.CO_2$	Witherit 0,1104	98,5	10,9
$SrO.CO_2$	künstlich dargestellt . . . 0,1448	73,8	10,7
$FeO.CO_2$	Eisenspath 0,1935	58	11,2

Es braucht nicht erörtert zu werden, wie zahlreiche Beispiele die vorhergehende Zusammenstellung für das Zutreffen der S. 402 und 404 besprochenen Regelmässigkeit abgiebt; aber auch einige erhebliche Abweichungen von dieser Regelmässigkeit zeigen sich. Es wird S. 413 darauf zurückgekommen, in wie fern diese Abweichungen wesentliche sind und mit was sie zusammenhängen.

Was die Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der Zusammensetzung bei starren Verbindungen betrifft, so liegen Versuche zur Erkenntniss derselben sowohl für Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen als auch für Verbindungen nach festen Verhältnissen vor.

Von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen hat Regnault mehrere Legirungen untersucht. Er fand, dass die specifische Wärme derselben mit der unter der Voraussetzung, dass die Metalle mit den ihnen in freiem Zustande zukommenden specifischen Wärmen in den Legirungen enthalten seien, sich berechnenden dann sehr nahe übereinstimmt, wenn die specifische Wärme der Legirungen für Temperaturen bestimmt wird, welche von den Schmelzpunkten der Legirungen noch weit abstehen. Folgende Legirungen, die nach den angegebenen einfachen atomistischen Verhältnissen dargestellt wurden und erst weit oberhalb 100° C. schmelzen, ergaben z. B. zwischen nahezu 100° C. und mittlerer Temperatur die als „beobachtet“ angeführten specifischen Wärmen, während sich nach Regnault aus seinen Be-

stimmungen der specifischen Wärmen der Bestandtheile die als „berechnet“ angeführten Zahlen ableiten:

	Specifische Wärme beobachtet	Specifische Wärme berechnet		Specifische Wärme beobachtet	Specifische Wärme berechnet
Pb Sn . . .	0,0407	0,0404	bi Sn_2 . . .	0,0450	0,0442
Pb Sn_2 . .	0,0451	0,0446	bi Sn_2 sb . .	0,0462	0,0456
Pb sb . . .	0,0388	0,0388	bi Sn_2 sb Zn_2	0,0566	0,0548
bi Sn . . .	0,0400	0,0399			

Diese Uebereinstimmung findet aber nicht mehr statt bei solchen Legirungen und Amalgamen, die schon in der Nähe der Temperaturen, für welche die specifische Wärme bestimmt wird, erweichen oder schmelzen, sondern hier ist — übereinstimmend mit dem, was S. 398 bezüglich der Zunahme der specifischen Wärme bei dem Erweichen starrer Körper in der Nähe des Schmelzpunktes erörtert wurde — die beobachtete specifische Wärme erheblich grösser, als die berechnete (der Rechnung ist bei den Amalgamen die specifische Wärme des Quecksilbers zwischen + 12 und 98° C. zu Grunde gelegt):

		Specifische Wärme beobachtet		Specifische Wärme berechnet
Pb Sn_2 bi	schmilzt gegen 120° C.	zwisch. + 11 u. 98° C.	0,0448	0,0401
Pb Sn_2 bi_2	„ einige Grade unter 100°	„ 19 „ 94	0,0608	0,0379
Hg Sn . .	„ oberhalb 100°	„ 22 „ 99	0,0729	0,0417
Hg Sn_2 .	wird bei 100° weich	„ 25 „ 99	0,0659	0,0456
Hg Pb .	schmilzt oberhalb 100°	„ 23 „ 99	0,0383	0,0323

Darüber, in welcher Beziehung die specifische Wärme einer starren Verbindung nach festem Verhältniss zu den specifischen Wärmen der Bestandtheile stehe, sind sehr mannichfaltige Ansichten ausgesprochen worden. Avogadro entwickelte 1833 die Ansicht, die Atomwärme (d. i. das Product aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht) einer Verbindung sei = der Quadratwurzel der Zahl oder eines Bruchtheils der Zahl der das zusammengesetzte Atom bildenden Atome oder Atomtheile. R. Hermann zeigte 1834, dass die Atomwärmen mehrerer Schwefelmetalle gleich sind den Summen der Atomwärmen der darin enthaltenen Bestandtheile; aber er betrachtete es auch als möglich, dass ein Element nicht mit der ihm im freien Zustande zukommenden Atomwärme, sondern mit einer abgeänderten und selbst auf 0 verminderten in Verbindungen eingehe. H. Schröder suchte 1842 darzuthun, dass die Atomwärme einer Verbindung gleich sei der Summe der Atomwärmen, welche ihren Bestandtheilen in den Condensationszuständen zukommen, in welchen dieselben in der fraglichen Verbindung enthalten seien; auch er nahm an, dass die Atomwärme eines Elementes bei dem Eingehen des letzteren in eine Verbindung sich ändern könne. L. Gmelin entwickelte 1843 die Ansicht, dass die Elemente im Allgemeinen bei dem Eingehen in Verbindungen die ihnen für den freien Zustand zukommenden Atomwärme behalten, aber für gewisse Elemente, namentlich Sauerstoff und Kohlenstoff, sei

anzunehmen, dass ihre Atomwärme je nach der Verbindung, in welcher sie sich befinden, nach einfachen Verhältnissen wechseln könne. Eine solche Veränderlichkeit in der Atomwärme eines Elementes erkannten Woestyn 1848 und Bancalari 1852 nicht an, welche Beide die Atomwärme einer Verbindung allgemein als durch die Summe der Atomwärmen der darin enthaltenen Bestandtheile ausgedrückt betrachteten. Hermann, Schröder, Gmelin, Woestyn und Bancalari haben indirecte Ableitungen der Atomwärmen und damit der specifischen Wärmen [1]) von Elementen und zusammengesetzten Bestandtheilen von Verbindungen — so wie jene Grössen für diese Elemente oder Bestandtheile in den Verbindungen anzunehmen seien oder auch (sofern Woestyn und Bancalari keinen Wechsel der Atomwärme für die Elemente annahmen) den Elementen im freien Zustande zukommen — versucht, durch Subtraction der als bekannt angenommenen Atomwärmen der anderen Elemente oder Bestandtheile von den Atomwärmen der Verbindungen. — Person sprach 1845 aus, dass für krystallwasserhaltige Salze die beobachtete specifische Wärme in naher Uebereinstimmung stehe mit der unter der Annahme, dass auch in jenen Hydraten die wasserfreien Salze mit den ihnen im freien Zustand zukommenden specifischen Wärmen und das Wasser mit der specifischen Wärme des Eises enthalten seien, sich berechnenden.

Die allgemeine Gültigkeit des Dulong-Petit'schen Gesetzes und, dass den Elementen in ihren Verbindungen dieselbe Atomwärme wie für den freien Zustand zukomme, voraussetzend sprach Garnier 1852 die Ansicht aus: wie bei den Elementen die Atomwärme $A \cdot W$, so sei auch bei den Verbindungen der Quotient $\frac{A \cdot W}{n}$ immer nahezu $= 3$, wenn als Atomgewichte die s. g. thermischen (vergl. S. 401), auf $O = 8$ bezogen, angenommen und zum Schreiben der Formeln benutzt werden, und n die Anzahl solcher, in Einem Atom der Verbindung enthaltenen Atome bedeutet; er selbst wie auch Cannizzaro 1858 haben die Regelmässigkeit, dass bei Verbindungen der Quotient $\frac{A \cdot W}{n} = 3$ ungefähr sei, dafür zu benutzen versucht, die Zahl der in 1 Atom einer Verbindung enthaltenen elementaren Atome zu ermitteln und damit Anhaltspunkte zur Entscheidung, welche Atomgewichte gewissen Elementen beizulegen seien, zu gewinnen.

Von neueren Untersuchungen von Kopp [2]) sind die Resultate der von Demselben ausgeführten experimentalen Bestimmungen noch nicht veröffentlicht. Der vorläufigen Mittheilung Desselben über die allgemeineren Ergebnisse, zu welchen er, was die Beziehungen der specifischen Wärme zum Atomgewicht und der Zusammensetzung bei starren Körpern betrifft, gelangte, ist das Nachstehende entnommen. Für die Darlegung dieser Ergebnisse sind die Atomgewichte der Elemente so, wie sie in neuerer Zeit von vielen Chemikern als die richtigeren an-

[1]) Wenn A das Atomgewicht eines Körpers, C die specifische Wärme, $A \cdot W = A \times C$ die Atomwärme bedeutet, giebt, wenn letztere als ermittelt betrachtet wird, $\frac{A \cdot W}{A} = C$ die specifische Wärme. — [2]) Dieselben werden im III. Supplementband der Annal. d. Chem. u. Pharm. veröffentlicht.

erkannt werden und gerade jene Beziehungen in einfachster Weise auszudrücken gestatten, angenommen. Diesen neueren Annahmen gemäss ist im Folgenden (bis S. 415) gesetzt, für H = 1, Cl = 35,5, Θ = 16, S̶ = 32, B = 10,9, N = 14, C̶ = 12, Si = 28; R bedeutet ein s. g. einäquivalentiges Atom eines Metalls (z. B. Na = 23, K = 39,1, Ag = 108), R̶ ein — immer oder in gewissen Verbindungen — zweiäquivalentiges (z. B. C̶a = 40, P̶b = 207, F̶e = 56, C̶r = 52,2, W̶ = 184 u. s. w.). Diese Atomgewichte sind für die meisten Elemente zweifach so gross, als es die in der Tabelle S. 402 stehenden s. g. thermischen Atomgewichte waren; während bei Annahme der letzteren Atomgewichte sich die Producte aus den Atomgewichten und den specifischen Wärmen für die starren Elemente meist = 3 oder etwas grösser ergaben, ergeben sich diese Producte bei Annahme der ersteren Atomgewichte meist = 6 oder etwas grösser.

Kopp's Untersuchung fügt den dafür, dass starre Verbindungen von analoger atomistischer Constitution annähernd gleiche Atomwärme (d. i. das Product aus dem Atomgewicht in die specifische Wärme) haben, bisher bekannten Beispielen eine ziemliche Anzahl neuer hinzu, unter welchen diejenigen ein besonderes Interesse bieten, für welche die Analogie in der Zusammensetzung nur dann vorhanden ist, wenn man die neueren Annahmen für die Atomgewichte der Elemente anerkennt, und für welche die früher gebräuchlichen Formeln und die älteren Annahmen für die Atomgewichte der Elemente Nichts von den Beziehungen zwischen specifischer Wärme und Atomgewicht, wie sie wirklich statt haben, hätten vermuthen lassen. Eben so wie kohlensaure oder kieselsaure Salze R̶C̶Θ_3 o. R̶SiΘ_3 und salpetersaure oder chlorsaure Salze RNΘ_3 o. RClΘ_3, so haben auch übermangansaure oder überchlorsaure Salze RM̶nΘ_4 o. RClΘ_4 und schwefelsaure oder chromsaure Salze R̶S̶Θ_4 o. R̶C̶rΘ_4 annähernd gleiche Atomwärmen. Aber den bereits bekannten Ausnahmen von dieser Regelmässigkeit (dass nämlich Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung auch ziemlich verschiedene Atomwärmen ergeben können) fügt die neue Untersuchung noch einige Beispiele hinzu.

Die Atomwärme einer Verbindung scheint nur bedingt zu sein durch die empirische, nicht durch die rationelle Zusammensetzung. Analoge Verbindungen, selbst isomorphe, in deren einer eine Atomgruppe an der Stelle eines unzerlegbaren Körpers in der anderen enthalten ist, ergaben ungleiche Atomwärmen; so die Ammoniumverbindungen eine erhebliche grössere als die entsprechenden Kaliumverbindungen, und auch die Cyanverbindungen eine grössere als die entsprechenden Chlorverbindungen.

Die Atomwärme eines Körpers, welcher in einer Verbindung enthalten ist oder als Bestandtheil in ihr angenommen werden kann, ist somit allerdings indirect ableitbar, indem man von der Atomwärme der Verbindung die von Allem Anderem, was ausserdem in ihr enthalten ist, abzieht. Zieht man z. B. von der Atomwärme der Verbindungen R̶R̶Θ_4 (chromsaures Blei oder wolframsaurer Kalk o. a.) — welche beiläufig bemerkt doppelt so gross ist wie die von Verbindungen R̶Θ_2 (Zinnoxyd, Titansäure o. a.) — die Atomwärme der Base R̶Θ ab, so bleibt die der Säure R̶Θ_3; und derselbe Rest bleibt, wenn man von der Atomwärme des sauren chromsauren Kalis K_2C̶$r_2\Theta_7$ die des neutralen chromsauren Kalis K_2C̶rΘ_4 abzieht. Die Atomwärmen der wasser-

haltigen Verbindungen lassen allerdings die Betrachtung zu, sie seien die Summen der Atomwärmen der darin enthaltenen wasserfreien Substanz und des darin enthaltenen Wassers im starren Zustand. — Solche indirecte Ableitungen der Atomwärme eines Körpers können freilich unsicher sein; einmal deswegen, weil in einzelnen Fällen analoge Verbindungen, für welche gleiche Atomwärme zu erwarten aller Grund vorliegt, doch nach den experimentalen Bestimmungen der specifischen Wärme erheblich differirende Atomwärmen haben; dann auch überhaupt deshalb, weil bei solchen Ableitungen sich die ganze relative Unsicherheit in den für eine Verbindung und für das von ihrer Zusammensetzung Abzuziehende bestimmten Atomwärmen auf eine kleine Zahl, den bei der Ableitung bleibenden Rest, wirft. Aber wenn man nicht bloss für einzelne Fälle, sondern für ganze Reihen von correspondirenden Körpern solche Ableitungen vornimmt, können diese doch als so zuverlässige erscheinen, dass die daran sich knüpfenden Betrachtungen beachtenswerth sind.

Es gilt dies namentlich für die Ableitung der specifischen Wärmen und Atomwärmen, welche gewissen Elementen zukommen.

Die in Beziehung auf ihre specifische Wärme für den starren Zustand untersuchten Elemente ergeben, wenn man die neueren Annahmen für die Atomgewichte anerkennt, fast alle die Atomwärme nahezu gleich gross, etwa = 6, meistens etwas grösser (durchschnittlich etwa = 6,4). Dass dies, das Dulong-Petit'sche Gesetz, für alle Elemente gelte, wird im Allgemeinen angenommen, und eine Feststellung der Atomgewichte der Elemente auf den Grund hin als zulässig betrachtet, dass die Producte aus diesen Atomgewichten in die specifischen Wärmen annähernd gleich seien. Für einige Elemente ist, nach den früher bekannten wie nach Kopp's neueren Versuchen über die specifische Wärme, dies nicht gut durchzuführen; für den Kohlenstoff, das Bor, das Silicium z. B. ist das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht, wie das letztere nach chemischen Betrachtungen angenommen werden muss oder kann, mehr oder weniger, aber immer erheblich kleiner, als das im Allgemeinen für die anderen Elemente, deren specifische Wärme für den starren Zustand untersucht werden konnte, sich ergebende.

Was diese, bisher gewöhnlich als Ausnahmen oder zweifelhafte Fälle betrachteten Ergebnisse betrifft, gewinnt aber an Bedeutung, wenn man auch die Atomwärmen von Verbindungen, und was diese bezüglich der Atomwärme der Elemente lehren können, mit in Betracht zieht.

Verbindungen solcher Elemente, welche dem Dulong-Petit'schen Gesetz entsprechen, zeigen die Regelmässigkeit, dass ihre Atomwärmen (A-W) so vielmal grösser als die eines Elementes sind, als sie elementare Atome in sich enthalten (d. h. dass sie $\frac{A\text{-}W}{n} = 6{,}4$ etwa ergeben, wenn n die Anzahl der in 1 Atom der Verbindung enthaltenen elementaren Atome bedeutet). Diese Regelmässigkeit zeigt sich, abgesehen von den Legirungen von Metallen nach bestimmten Atomverhältnissen, bei den Chlor-, Brom- und Jodverbindungen der Metalle; Kopp hat das Zutreffen dieser Regelmässigkeit noch bei Chlorverbindungen, welche 7 und selbst 9 solche elementare Atome in 1 Atom der Verbindung enthalten (ZnK_2Cl_4 oder PtK_2Cl_6 z. B.), bestätigt gefunden. Weniger trifft sie bei den Verbindungen der Metalle mit

Schwefel zu $\left(\frac{A-W}{n}\right.$ ist hier im Allgemeinen kleiner als $\left.6\right)$, und bestimmt nicht mehr bei den Sauerstoffverbindungen der Metalle; bei diesen Sauerstoffverbindungen ist $\frac{A-W}{n}$ fast durchweg und erheblich kleiner als 6 und um so kleiner, je mehr die Anzahl der Sauerstoffatome die der Metallatome überwiegt. Bei dem Wasser, welches nur Sauerstoff und Wasserstoff enthält, trifft jene Regelmässigkeit noch weniger zu (man muss natürlich die Atomwärme des Wassers für den starren Zustand desselben in Betracht ziehen); $\frac{A-W}{n}$ ist hier nur $= 3$ ungefähr. Und nicht einmal so gross ergiebt sich $\frac{A-W}{n}$ bei einigen von den organischen Verbindungen, die Kopp untersucht hat (z. B. bei dem Rohrzucker, der Weinsäure).

Es giebt dafür, dass bei so vielen Verbindungen jene Regelmässigkeit sich nicht zeigt, wohl nur Eine Erklärung: dass sie Elemente enthalten, welchen in diesen Verbindungen wenigstens eine andere Atomwärme, als die dem Dulong-Petit'schen Gesetz entsprechende, zukommt. — Man hat früher wiederholt angenommen, die specifische Wärme und damit die Atomwärme eines Elements könne in gewissen Verbindungen eine andere als im freien Zustande und in verschiedenen Verbindungen ungleich gross sein. Eine andere Begründung solcher Annahmen, als dass mittelst ihrer sich die Atomwärmen und specifischen Wärmen von Verbindungen in grosser Uebereinstimmung mit den durch die Beobachtung gegebenen ableiten lassen (was selbstverständlich ist, aber auch jede Willkür zulässt und deshalb wenig beweist), liegt wohl nicht vor; denn die Veränderungen in der specifischen Wärme, deren ein Element (wenn für alle im freien Zustand das Dulong-Petit'sche Gesetz als zutreffend genommen oder die ihm entsprechende specifische Wärme als die normale betrachtet wird) bei dem Eingehen in Verbindungen fähig sein müsste, sind viel grösser als die, welche man für einen genau untersuchbaren Körper, je nach den physikalisch-verschiedenen Zuständen desselben, als möglich nachgewiesen hat. Im Gegentheil zeigt sich für viele Verbindungen, dass die in sie eingehenden elementaren Atome die ihnen im freien Zustande zukommenden Atomwärmen auch noch in der Verbindung haben; und ferner, dass die von dem Dulong-Petit'schen Gesetz abweichenden Atomwärmen, welche sich bei indirecter Ableitung derselben für gewisse Elemente ergeben, denen sehr nahe kommen, welche für diese Elemente durch Untersuchung der specifischen Wärme für den freien Zustand, also direct, gefunden sind. Wenn damit also auch die Ableitung der Atomwärmen respect. der specifischen Wärmen von Verbindungen aus denen der Elemente viel schwieriger — und was die Uebereinstimmung zwischen den Resultaten der Rechnung und denen der Beobachtung betrifft, eine viel weniger genügende — wird, scheint doch daran festzuhalten zu sein: jedem Elemente komme im Wesentlichen für den starren Zustand und genügenden Abstand vom Schmelzpunkt Eine specifische Wärme zu, welche zwar je nach den physikalischen Umständen — grösserer Dichtigkeit oder Lockerheit, amorphem oder krystallinischem Zustand u. a. — etwas verschieden sein könne,

aber doch nicht so, wie nach einigen der folgenden Bestimmungen die specifische Wärme variabel sein müsste, wenn alle Elemente wirklich dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgten; und ferner: Eine specifische Wärme, welche für das Element im freien Zustand und in Verbindungen im Wesentlichen gleich gross sei.

Wenn man von der Atomwärme der verschiedenen Oxyde der Metalle die Atomwärme des darin enthaltenen Metalls, oder von der Atomwärme sauerstoffhaltiger Salze die Atomwärme des darin mit Sauerstoff Verbundenen (von der Atomwärme von $KCl\Theta_3$ z. B. die von KCl, oder von der Atomwärme von $PbS\Theta_4$ die von PbS) abzieht, so bleibt für die Atomwärme von Θ durchweg ein kleinerer Werth als 6. Die Zahlen, welche sich durch solche Ableitungen für die Atomwärme des Sauerstoffs ergeben, lassen an Uebereinstimmung unter sich allerdings zu wünschen übrig, schon aus den S. 411 angeführten Gründen; aber es scheint nicht, dass die Atomwärme für Θ erheblich von 4 abweichend zu setzen sei. — Vergleicht man die Atomwärmen der kohlensauren Salze $R_2 C\Theta_3$ und $RC\Theta_3$ mit den Atomwärmen der Oxyde $R_3\Theta_3$ ($= 3 R\Theta$) und $R_2\Theta_3$, so ergiebt sich die der kohlensauren Salze erheblich kleiner; solche Vergleichungen lassen ersehen, dass die Atomwärme des Kohlenstoffs in Verbindungen etwa so gross wie die für den freien Kohlenstoff als Diamant gefundene zu setzen ist, $= 1{,}8$ für C. — Und ähnliche Vergleichungen führen dahin, die Atomwärmen noch anderer Elemente viel kleiner anzunehmen, als dem Dulong-Petit'schen Gesetz entspräche: z. B. die des Wasserstoffs $= 2{,}3$ etwa, die des Bors als zwischen 2 und 3 liegend, die des Siliciums ungefähr $= 4$, und auch die des Fluors scheint erheblich kleiner als 6,4 zu sein.

Berechnet man mit den in solcher Weise erlangten Zahlen für die Atomwärmen der Elemente die Atomwärme und specifische Wärme der Verbindungen, so ergeben sich in sehr vielen Fällen Resultate, welche mit den direct durch Versuche gefundenen sehr befriedigend übereinstimmen; in vielen anderen Fällen zeigen sich allerdings erheblichere Differenzen. Aber eben so erhebliche Differenzen findet man auch für die Atomwärmen analoger Verbindungen, und zwar auch mit solchen Elementen als correspondirenden Bestandtheilen, welche im freien Zustand untersucht nahe übereinstimmende Atomwärmen ergaben; Regnault fand in seinen Bestimmungen der specifischen Wärme diese Differenz nicht selten $= 1/_{10}$ der fraglichen Atomwärmen und in einzelnen Fällen selbst noch grösser.

Die Resultate dieser Untersuchung von Kopp bestätigen und erweitern also wesentlich, was schon früher von Einzelnen darüber ausgesprochen ist, dass nicht alle sogenannte Elemente im starren Zustand dem Dulong-Petit'schen Gesetz sich unterordnen. Für eine gewisse Gruppe von Elementen ist dieses Gesetz gewiss gültig; wenn es aber kein allgemein gültiges ist und für gewisse Elemente bestimmt nicht zutrifft, so kann es auch für einzelne Elemente zweifelhaft sein, ob man sie noch als diesem Gesetz entsprechend oder als davon abweichend betrachten soll. Zweifelhaft ist dies z. B. für den Schwefel. Die von Regnault zuerst bestimmte specifische Wärme des Schwefels giebt allerdings für diesen Körper eine Atomwärme (6,5), welche der für die Metalle gefundenen sehr nahe kommt; aber diese specifische Wärme war für frisch geschmolzenen Schwefel zwischen 98° und der Mitteltemperatur bestimmt. Spätere Versuche Regnault's mit natürlich-

krystallisirtem und mit vor längerer Zeit geschmolzenem Schwefel (vergl. S. 396) ergaben die specifische Wärme zwischen jenen Temperaturen, deren obere dem Schmelzpunkt des Schwefels schon sehr nahe liegt, erheblich kleiner. Kopp's Bestimmungen der specifischen Wärme des Schwefels zwischen 47° und der Mitteltemperatur ergaben Resultate, nach welchen die Atomwärme des Schwefels nur = 5,2 etwa wäre, und eine solche kleinere Atomwärme leitet sich auch indirect für den Schwefel aus den Atomwärmen der Schwefelmetalle ab. Es kann in manchen Fällen schwer sein, in einzelnen kaum zu entscheiden, ob ein gewisses Element im Vergleich zu anderen dem Dulong-Petit'schen Gesetz entspreche oder nicht.

Wäre das Dulong-Petit'sche Gesetz ein allgemein gültiges, so liessen sich daraus bezüglich der s. g. chemischen Elemente und der Frage, welche Körper diesen zuzurechnen seien, wichtige Folgerungen ziehen. Und eben so wichtige ergeben sich, wenn man anerkennt, dass jenem Gesetz nicht alle s. g. Elemente untergeordnet sind.

Vergleicht man die Atomwärmen der starren Verbindungen unter einander, so zeigt sich im Allgemeinen, dass die Atomwärme mit dem Complicirtersein der Zusammensetzung — mit der Zahl der elementaren Atome, welche in 1 Atom der Verbindung enthalten sind — wächst. Noch gewisser und ausnahmsloser ist dies der Fall für Verbindungen, welche nur solche Elemente in sich enthalten, die dem Dulong-Petit'schen Gesetze folgen.

Wäre dieses Gesetz ein allgemein für alle Elemente gültiges, so wäre die Folgerung eine berechtigte: Wenn es auch zweifelhaft sein mag, ob die für die Chemiker jetzt unzerlegbaren Substanzen die s. g. chemischen Elemente wirklich einfache Körper oder nur Verbindungen von jetzt noch unerforschbarer Zusammensetzung sind, so zeigt doch für den letzteren Fall die gleiche Atomwärme dieser Substanzen, dass die chemische Zerlegungskunst an Verbindungen von gleicher Zusammengesetztheit (gleicher Complication oder gleichem Grad des Zusammengesetztseins) ihre Grenze gefunden hat; wenn die s. g. Elemente nicht wirklich chemisch-einfach sind, so sind sie doch — bei aller Unähnlichkeit des chemischen Verhaltens, welches z. B. die verschiedenen Metalle, der Schwefel, das Jod u. a. zeigen — Verbindungen derselben Ordnung. Diese Schlussfolgerung wäre eine berechtigte, und es gäbe dann — namentlich nach Beibringung des Beweises, dass eine Gruppe von elementaren Atomen, welche als Einem elementaren Atom in chemischer Beziehung (als correspondirender Bestandtheil in analogen Verbindungen) entsprechend betrachtet werden kann, doch in Beziehung auf die Atomwärme sich anders verhält als dieses — auch die Atomwärme eines Körpers ein entscheidendes Kriterium dafür ab, ob dieser Körper den chemischen Elementen zuzuzählen oder als eine chemische Verbindung zu betrachten sei. Dass für das Jod eine dem Dulong-Petit'schen Gesetze für die Elemente entsprechende Atomwärme direct gefunden und für das Chlor eine solche indirect ableitbar ist, würde ausser Zweifel stellen, dass das Jod und das Chlor, wenn überhaupt zusammengesetzt, nicht zusammengesetzter als die anderen s. g. Elemente wären, für welche man das Dulong-Petit'sche Gesetz als gültig anerkennt.

Solche Folgerungen, die bezüglich der Natur der s. g. Elemente von Interesse und für die endliche Erledigung der Frage, ob gewisse

Substanzen (das Chlor z. B.) als chemisch-einfache oder mit mehr Wahrscheinlichkeit als zusammengesetzte (als ein Hyperoxyd) zu betrachten seien, von Wichtigkeit sein könnten, sind aber nicht mehr zulässig, sobald das Dulong-Petit'sche Gesetz nicht mehr als ein allgemein gültiges sondern nur noch als eine auf eine Gruppe von s. g. Elementen beschränkte Regelmässigkeit anerkannt wird. Betrachtet man noch einerseits die Grösse der Atomwärme der verschiedenen Substanzen als im Allgemeinen ein Maass für die Complication ihrer Zusammensetzung abgebend und erkennt man andererseits an, dass den s. g. chemischen Elementen *nicht* allgemein gleiche Atomwärme zukommt, so erscheint vielmehr die Schlussfolgerung als eine berechtigte, dass die Chemie, welche die s. g. Elemente nicht weiter zerlegen kann, zum Theil an Verbindungen von gleicher Ordnung (solche könnten z. B. die verschiedenen Metalle sein), zum Theil an einfacher zusammengesetzten Substanzen die Grenze ihrer Zerlegungskunst gefunden hat. Und es erscheint dann allerdings als möglich, dass ein nachweisbar zusammengesetzter Körper dieselbe Atomwärme haben kann, wie ein s. g. Element. Ein Hyperoxyd $X\Theta$, welches ein Element enthielte dessen Atomwärme so gross als die des Wasserstoffs, nämlich $= 2,3$ etwa, würde eine Atomwärme $= 2,3 + 4 = 6,3$ etwa haben, d. i. dieselbe wie die der Metalle oder des Chlors oder Jods; ein *solches* Hyperoxyd könnte, so weit es die Betrachtung der specifischen Wärme beurtheilen lässt, das Chlor allerdings sein.

Es kann auffallen oder selbst unwahrscheinlich aussehen, dass s. g. Elemente die sich in Verbindungen vertreten können, wie z. B. Wasserstoff und Metalle, oder welche selbst in isomorphe Verbindungen als entsprechende Bestandtheile eingehen, wie Silicium und Zinn, ungleiche Atomwärmen haben sollen. Aber es ist dies eigentlich doch nicht auffallender, als dass unzerlegbare und nachweisbar zusammengesetzte Körper, wie z. B. Wasserstoff und Untersalpetersäure oder Kalium und Ammonium, sich unter Fortdauer des chemischen Charakters der Verbindung vertreten oder selbst in isomorphen Verbindungen als entsprechende Bestandtheile enthalten sein können. — Selbstverständlich ist aber, dass die Unterschiede in den Atomwärmen, welche solche Elemente im freien Zustand ergeben und auch noch in den einfacheren analogen Verbindungen deutlich erkennen lassen, mehr und mehr zurücktreten, je complicirtere analoge Verbindungen man betrachtet, d. h. je mehr Atome derselben Art und mit denselben Atomwärmen zu den elementaren Atomen, für welche die Atomwärme ungleich gross anzunehmen ist, hinzugetreten sind.

Darüber, in welchen Beziehungen bei flüssigen Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen die specifische Wärme derselben zu der Zusammensetzung steht, liegen nur wenige Untersuchungen vor. Andrews fand für Lösungen von salpetersaurem Kali, salpetersaurem Natron und Chlornatrium in Wasser die specifischen Wärmen kleiner, als sie sich unter der Annahme berechnen, dass in den Lösungen noch das Salz mit der specifischen Wärme desselben für den starren Zustand (wie sie von Regnault bestimmt wurde) und das Wasser mit der dem letzteren zukommenden specifischen Wärme enthalten seien. Person fand gleichfalls die specifischen Wärmen für die Lösungen von salpe-

tersaurem Kali, salpetersaurem Kali-Natron [1]) und Chlornatrium kleiner, für die Lösungen von salpetersaurem Natron bald (bei verdünnteren Lösungen) kleiner, bald (bei sehr concentrirter Lösung) grösser, für die Lösungen von Chlorcalcium CaEl + 6 HO ebenso gross oder etwas grösser, für die Lösungen von phosphorsaurem Natron 2 NaO, HO . PO$_5$ + 24 HO durchweg erheblich grösser, als sie sich aus den specifischen Wärmen des Salzes für den starren Zustand und des Wassers berechnen; aber bei allen diesen Lösungen fand er die specifischen Wärmen kleiner, als sie sich aus den specifischen Wärmen des Salzes für den geschmolzenen Zustand und des Wassers berechnen, und dasselbe auch im Allgemeinen für Mischungen von Schwefelsäurehydrat und Wasser. Die Grösse der Differenz zwischen der einer Lösung wirklich zukommenden specifischen Wärme und der sich für sie aus den specifischen Wärmen der Bestandtheile für den flüssigen Zustand derselben und dem Zusammensetzungsverhältniss berechnenden hängt nach Person nicht ab von der Grösse der chemischen Anziehung der Bestandtheile der Lösung zu einander, auch nicht von der Grösse der Verdichtung, die bei der Vereinigung der Bestandtheile der Lösung statt hat; sie sei im Allgemeinen am Grössten, wenn die Lösung nahezu gleichviel von beiden Bestandtheilen enthält.

Für flüssige Verbindungen nach festen Verhältnissen schien sich eine ähnliche Regelmässigkeit herauszustellen, wie für starre Verbindungen: dass nämlich für Verbindungen von analoger atomistischer Zusammensetzung die specifischen Wärmen, innerhalb desselben Temperaturintervalls bestimmt, den Atomgewichten umgekehrt proportional seien. So verglich Regnault früher, die zwischen 98°C. und mittlerer Temperatur bestimmten (s. g. mittleren, vgl. S. 399) specifischen Wärmen der Betrachtung zu Grunde legend, diese Eigenschaft mit den Atomgewichten für folgende flüssige Verbindungen (in den Formeln bedeuten die chemischen Zeichen die s. g. thermischen Atomgewichte, vgl. S. 401):

		Specifische Wärme.	Atom-gewicht.	Product.
Chlorzinn	Sn cl$_4$	0,1476	130	19,2
Chlortitan	Ti cl$_4$	0,1915	96	18,4
Chlorphosphor	p$_2$ cl$_6$	0,2092	137,5	28,8
Chlorarsen	as$_2$ cl$_6$	0,1760	181,5	31,9

Hier kommen sich die Producte aus den mittleren specifischen Wärmen und den Atomgewichten bei diesen analog zusammengesetzten flüssigen Verbindungen sehr nahe, ähnlich wie dies in einer grossen Zahl von Fällen für analog zusammengesetzte starre Verbindungen nachgewiesen ist. Dass aber für flüssige Verbindungen diese Regelmässigkeit nicht so häufig und nicht so annähernd zutrifft, wie für starre —, mag man für erstere die s. g. elementaren specifischen Wärmen (vgl. S. 399) für dieselbe Temperatur, z. B. 0°C., oder für die

[1]) Durch Zusammenschmelzen äquivalenter Gewichtsmengen salpetersauren Kalis und salpetersauren Natrons als eine Masse von constantem Schmelzpunkt (219,8°C.) erhalten.

respectiven Siedepunkte der Betrachtung zu Grunde legen — hat Regnault später erkannt, und auch, dass die sich zeigenden Anomalien sich nicht dadurch beseitigen lassen, dass man die Volumänderungen der Flüssigkeiten bei der Temperaturerhöhung, für welche die der Betrachtung zu Grunde gelegten specifischen Wärmen gelten, mit in Betracht zieht. Regnault ist der Ansicht, dass ausser dem Umstand, dass die Bestimmungen der specifischen Wärme auch noch die gerade bei Flüssigkeiten gewiss sehr beträchtliche Ausdehnungswärme in sich schliessen, noch andere, bisher nicht festgestellte Umstände existiren, welche die Beziehungen der specifischen Wärmen zu den Atomgewichten bei analog zusammengesetzten flüssigen Verbindungen nicht erkennen lassen.

Es scheinen indessen doch in den Beziehungen der mittleren specifischen Wärmen, wenn diese für dasselbe Temperaturintervall bestimmt sind, zu der Zusammensetzung auch bei flüssigen organischen Verbindungen Regelmässigkeiten stattzufinden. Die folgende Zusammenstellung enthält für einige Gruppen analoger flüssiger Verbindungen aus der organischen Chemie (die chemischen Zeichen in den folgenden Formeln haben die ihnen in diesem Werke gewöhnlich beigelegte Bedeutung) die specifischen Wärmen, wie sie Kopp zwischen etwa 40° und 20°C. bestimmt hat, die Atomgewichte und die Producte:

		Specifische Wärme.	Atomgewicht.	Product.
Methylalkohol	$C_2 H_4 O_2$	0,645	32	20,6
Aethylalkohol	$C_4 H_6 O_2$	0,615	46	28,3
Amylalkohol	$C_{10} H_{12} O_2$	0,564	88	49,6
Ameisensäure	$C_2 H_2 O_4$	0,536	46	24,7
Essigsäure	$C_4 H_4 O_4$	0,509	60	30,5
Buttersäure	$C_8 H_8 O_4$	0,503	88	44,3
Ameisens. Aethyl	$C_6 H_6 O_4$	0,513	74	38,0
Essigs. Methyl	$C_6 H_6 O_4$	0,507	74	37,5
Essigs. Aethyl	$C_8 H_8 O_4$	0,496	88	43,6
Butters. Methyl	$C_{10} H_{10} O_4$	0,487	102	49,7
Valerians. Methyl	$C_{12} H_{12} O_4$	0,491	116	56,8

In jeder dieser Reihen entspricht einem Unterschied der Formeln um C_2H_2 eine Differenz der Producte um 6 bis 7 etwa. Nahezu gleiche Producte (und gleiche specifische Wärmen, innerhalb desselben Temperaturintervalls) ergeben sich nicht nur für isomere Verbindungen von ähnlicher chemischer Constitution, wie ameisensaures Aethyl und essigsaures Methyl, sondern auch für solche von so verschiedenem Charakter wie Buttersäure und essigsaures Aethyl. Nahezu gleiche Differenzen zwischen den Producten ergeben sich bei der Vergleichung von Gliedern der verschiedenen Reihen bei gleichem Unterschied der Formeln; z. B. bei Vergleichung der Säuren mit einer C_4H_4 mehr enthaltenden Aetherart (dem Aethyläther der Säure oder einer isomeren Aetherart):

Säure:	$C_2H_2O_4$	24,7	$C_4H_4O_4$	30,5	$C_8H_8O_4$	44,3
Aetherart:	$C_6H_6O_4$	38,0	$C_8H_8O_4$	43,6	$C_{12}H_{12}O_4$	56,9
Differenz:		13,3		13,1		12,6

Es scheinen hier Regelmässigkeiten mit ziemlicher Bestimmtheit stattzufinden, aber die weitere Verfolgung derselben unterliegt, bei der Veränderlichkeit der specifischen Wärmen der Flüssigkeiten mit der Temperatur, grossen Schwierigkeiten. Wenn z. B. für Buttersäure und das damit isomere essigsaure Aethyl zwischen 40° und 20° C. die specifische Wärme nahezu gleich gross gefunden worden ist, so ist zu beachten, dass diese Temperaturen für das niedriger siedende essigsaure Aethyl relativ höhere, für die höher siedende Buttersäure relativ niedrigere sein können.

Favre und Silbermann haben für Kohlenwasserstoffe von gleicher Zusammensetzung C_nH_n aber verschiedenem Siedepunkt die specifische Wärme zwischen dem Siedepunkt und mittlerer Temperatur nahezu gleich gross gefunden (für einen solchen durch Zersetzung von Amylalkohol erhaltenen bei 200° bis 210° C. siedenden Kohlenwasserstoff die specifische Wärme zwischen 200° und 20° C. = 0,494; für einen anderen bei derselben Zersetzung erhaltenen bei 240° bis 260° C. siedenden die specifische Wärme zwischen 240° und 20°C. = 0,497). Regnault fand die mittlere specifische Wärme zwischen 98° C. und mittlerer Temperatur für mehrere dem Atomverhältniss C_5H_4 entsprechend zusammengesetzte Kohlenwasserstoffe von theilweise sehr verschiedenen Siedepunkten nahezu gleich, nämlich für

Terpentinöl	Siedep.	160° C.	die specifische Wärme =	0,467
Tereben	„	160° „	„ „ „	0,466
Terebilen	„	160° „	„ „ „	0,458
Camphilen	„	156° „	„ „ „	0,452
Citronenöl	„	170° „	„ „ „	0,488
Pomeranzenöl	„	180° „	„ „ „	0,489
Wachholderbeeröl .	„	163° „	„ „ „	0,477
Petrolen	„	280° „	„ „ „	0,468

und bei seinen neueren Untersuchungen die elementare specifische Wärme des Terpentinöls für 0° = 0,411, die des Petrolens für dieselbe Temperatur = 0,417. *Kp.*

Wärme, specifische gasförmiger Körper. Man muss hier unterscheiden zwischen der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Drucke und der bei constantem Volum des Gases. Die erste wird in dem Folgenden mit c_1, die zweite mit c bezeichnet. Wird die Masseneinheit Gas um 1° C. erwärmt, indem ihr Volum dasselbe bleibt, so ist die hierzu erforderliche Wärmemenge die specifische Wärme des Gases bei constantem Volum oder c. Lässt man nun dieses erwärmte Gas sich ausdehnen, bis der Druck wieder der anfängliche geworden ist, so wird man hierbei zur Erhaltung der erlangten Temperatur noch neuerdings Wärme zuführen müssen, und die Summe der so zugeführten Wärmemengen, oder die, welche man dem Gase in seinem anfänglichen Zustande zuführen muss, um bei constant bleibendem Drucke und entsprechender Ausdehnung die Temperatur um 1° C. zu erhöhen, ist die specifische Wärme bei constantem Drucke, welche hiernach grösser sein muss als die bei constantem Volum, und zwar nach den Lehren der mechanischen Wärmetheorie um AR, wo A das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit und R die Constante der Gleichung $pv = R (a + \theta)$ des Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetzes ist (s. S. 368).

Die ersten zuverlässigeren Versuche zur Bestimmung der specifischen

Wärme der Gase unter constantem Drucke sind von Delaroche und Bérard[1]). Nach diesen kann man die Versuche von Haykraft, de la Rive und Marcet[2]), Apjohn[3]), Suerman[4]) übergehen, bis zu den Versuchen von Regnault[5]), welcher aber bis dahin nur seine Resultate, nicht aber seine Beobachtungsmethoden bekannt gemacht hat, was hoffentlich bald geschehen wird.

De la Roche und Bérard verdrängten Luft, welche zuvor getrocknet war, durch Einströmen anderer Luft aus einer in einem Ballon befindlichen Blase, erhitzten diese Luft, indem sie dieselbe durch eine von Wasserdampf umgebene Röhre leiteten, und führten nun diese erhitzte Luft in einer Röhre durch ein Wassercalorimeter. Es wurde beobachtet, welche Temperatur endlich das Calorimeter stationär annahm. Da die Temperatur dann stationär wurde, wenn die Zuleitung der Wärme durch das durchströmende Gas ebenso gross war, als die Abkühlung durch die Umgebung, diese letzte aber für die hier vorkommenden kleinen Temperaturunterschiede diesen proportional ist, so ist auch die zugeführte Wärmemenge diesem Temperaturunterschiede proportional; und da in gleichen Zeiten gleiche Volume der untersuchten Gase durch das Calorimeter geführt wurden, so gaben diese Temperaturdifferenzen unmittelbar das Verhältniss der specifischen Wärmen der Gase unter constantem Drucke für gleich grosse Volume der Gase, woraus man (durch Division mit dem specifischen Gewichte) die specifischen Wärmen für gleiche Massen vergleichen konnte.

Um diese Zahlen auf die gewöhnlich gebrauchte Wärmeeinheit, die specifische Wärme des Wassers = 1 zu reduciren, liessen die Beobachter durch ihren Apparat heisses Wasser wie früher Luft strömen, und maassen auch hier die Temperaturdifferenz des Calorimeters und der umgebenden Luft, wodurch die Zahl zur Reduction der früher gefundenen Resultate erhalten war. Wir übergehen die mancherlei Correctionen, welche angebracht wurden.

Die Versuche von De la Rive und Marcet sind mit Gasen angestellt, welche in Glaskugeln eingeschlossen waren, und deren Temperaturerhöhungen durch dieselbe Wärmequelle während derselben Zeit beobachtet wurden. Dulong hat nachgewiesen, dass man hierbei keine Kenntniss der specifischen Wärmen der Gase erhalten könne, da die Masse des Gases gegen die seiner Hülle viel zu klein war. In der letzten der oben angeführten Abhandlungen haben de la Rive und Marcet eine Beobachtungsmethode mitgetheilt, die von Dulong gebilligt war, nach welcher aber nur einige Probeversuche angestellt wurden.

Apjohn und nach ihm Suerman haben die specifische Wärme unter constantem Drucke bestimmt, indem sie trockenes Gas über ein feuchtes Thermometer wegleiteten, und die Verdunstungskälte beobachteten, welche hierbei hervorgebracht wurde. Die zur Berechnung zu gebrauchende schon früher von Gay-Lussac angegebene Formel ist:

$$c_1 = \frac{p\,\delta\,L}{s\,[b - p]\,(\theta - \theta')},$$

in welcher c_1 die gesuchte specifische Wärme des Gases ist, s das

[1]) Annal. de chim. (1812) T. LXXXV, p. 72. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXX, p. 5; Pogg. Annal. Bd. X, S. 363; Bd. XVI, S. 340; Bd. LII, S. 126. — [3]) Ebendas. Bd. XXXIX, S. 522. — [4]) Ebendas. Bd. XLI, S. 474. — [5]) Compt. rend. T. XXXVI, p. 676; Pogg. Annal. Bd. LXXXIX, S. 335.

specifische Gewicht des Gases, b der Druck unter dem es steht, und θ seine anfängliche Temperatur, θ' die Temperatur des nassen Thermometers, p der Druck der gesättigten Wasserdämpfe bei dieser Temperatur θ', δ ihr specifisches Gewicht und L ihre latente Wärme.

Suerman hat nach dieser Methode auch die Veränderlichkeit der specifischen Wärme c_1 der Luft für verschiedene Dichten gefunden, was durch die späteren Versuche von Regnault nicht bestätigt wurde. Es hat bei diesen Versuchen die Strahlung der beobachteten Thermometer gegen die Wände der Röhre, in welcher die Thermometer sich finden, einen bedeutenden Einfluss, welcher Fehler in die Resultate gebracht zu haben scheint.

Regnault fand die specifische Wärme der atmosphärischen Luft

zwischen	— 30° C.	und	10° C.	gleich	0,2377
„	10°	„	100°	„	0,2379
„	100°	„	225°	„	0,2376

so dass sie also als von der Temperatur unabhängig zu betrachten ist. Versuche mit einigen anderen permanenten Gasen führten zu demselben Schlusse. Bei der atmosphärischen Luft fand ferner Regnault keinen merklichen Unterschied zwischen den specifischen Wärmen, wenn der Druck unter dem diese Gase sich abkühlten, zwischen 1 und 10 Atmosphären lag.

Die Zahlen, welche Regnault für andere Gase erhielt, folgen in der weiter unten mitgetheilten Tabelle.

Die mitgetheilten Versuche beziehen sich auf die specifische Wärme der Gase unter constantem Drucke, c_1 mit der früher gebrauchten Bezeichnung. Zur Bestimmung der specifischen Wärme unter constantem Volum hat man bis jetzt keine directe Beobachtungsmethode aufgefunden, und hat dafür gesucht, das Verhältniss beider specifischen Wärmen $\frac{c_1}{c}$ zu bestimmen.

Auf Veranlassung von Laplace haben zuerst Clément und Désormes dieses Verhältniss zu bestimmen gesucht [1]). Das Verfahren bestand in Folgendem. Luft wurde bei dem äusseren Drucke p und der bestehenden Temperatur θ abgeschlossen. Aus diesem Behälter wurde etwas Luft herausgezogen, und dann gewartet bis die Temperatur sich wieder hergestellt hatte. Dabei wurde der Druck etwas kleiner p', und das Volum der Masseneinheit etwas grösser v'. Nun wurde ein nach aussen gehender Hahn rasch geöffnet und sobald der Druck p sich innen wiederhergestellt hatte geschlossen. Durch das Zusammendrücken der Luft wird diese erwärmt. Diese Luft kühlt sich nun ab, und nimmt die Temperatur θ der äusseren Luft wieder an; dabei nimmt ihr Druck ab auf p'', ihr Volum bleibt aber in demselben Behälter eingeschlossen dasselbe.

Man hat bei den vier oben aufgezählten Operationen nur die jedesmaligen Pressungen der Luft zu bestimmen, was mit der erforderlichen Sicherheit geschehen kann. Bei dem Versuche von Clément und Désormes war $p = 0{,}7665$, $p' = 0{,}7527$ und $p'' = 0{,}7629$. Später haben Gay-Lussac und Welter eine Reihe solcher Beobachtungen angestellt, und aus ihren Versuchen scheint hervorzugehen, dass dieses Verhältniss für alle Temperaturen und bei allen Pressungen bei atmosphärischer Luft beinahe constant ist [2]).

1) Journ. de phys. T. LXXXIX, p. 333. — 2) Mécanique céleste T. V, p. 125.

Weisbach [1]) hat dieselbe Methode benutzt, um das Verhältniss $\frac{c_1}{c}$ zu bestimmen, wobei er einen Dampfkessel von $4^2/_3$ Cubikmeter Inhalt zuerst mit Luft bis nahe zu 2 Atmosphären Druck füllte, und diese sich bis zur Temperatur der Umgebung abkühlen liess, darauf den Hahn nur einige Secunden lang aufmachte, so dass ein Theil der Luft entweichen konnte. Der Manometerstand wurde vor dem Ausströmen, unmittelbar nach diesem, und nachdem sich die Temperatur ins Gleichgewicht gesetzt hatte, bestimmt.

Sind mit den oben gebrauchten Bezeichnungen p', p, p'' die drei in obiger Folge abgelesenen Manometerstände, so giebt Folgendes die Berechnung des Verhältnisses $\frac{c_1}{c}$.

Für den ersten Zustand bei Weisbach oder den zweiten bei Clément und Désormes der Luft hat man $p'v = R\,(a + \theta)$. (a)

Diese Luft dehnt sich aus bis ihre Pressung p und ihre Temperatur θ_1 wird; bezeichnet man dabei das Volum der Luftmasse 1 mit v_1, so hat man $p v_1 = R\,(a + \theta_1)$. (b)

Aus dem Zustande (a) kommt die Luft in den Zustand (b) ohne dass eine merkliche Wärmemenge zu- oder abfliesst; aber die Luft muss den auf ihr lastenden Druck zurückschieben. Die Formel (1) der mechanischen Wärmetheorie (S. 246) giebt dafür $0 - A p\, do = c\, d\theta$, wo $\frac{dU}{dv} = 0$ angenommen ist, und A das Wärmeäquivalent der Arbeit 1 ist. Mit $p v = R\,(a + \theta)$ erhält man hieraus

$AR\,(a + \theta)\,\frac{dv}{v} = c\, d\theta$, was innerhalb der obigen Grenzen giebt

$$AR\, ln\, \frac{v_1}{v} = c\, ln\, \frac{a + \theta}{a + \theta_1} = c\, ln\, \frac{pv}{p_1 v_1} \quad \text{(c)}$$

Die dritte Beobachtung liefert aber noch

$$p'' v_1 = R\,(a + \theta) \quad \text{(d)}$$

Aus (a) und (d) erhält man $\frac{v}{v_1} = \frac{p'}{p''}$ und da AR nach den Sätzen der mechanischen Wärmetheorie gleich $c_1 - c$ ist, die Gleichung (c)

$$\frac{c_1 - c}{c} = \frac{ln\, p'' - ln\, p}{ln\, p' - ln\, p''}.$$

Weisbach findet aus zwei Versuchen im Mittel $\frac{c_1}{c} = 1{,}4025$. Der oben mitgetheilte Versuch von Clément und Désormes giebt $\frac{c_1}{c} = 1{,}349$. Gay-Lussac und Welter erhielten $\frac{c_1}{c} = 1{,}375$. Statt der natürlichen Logarithmen kann man begreiflich hier auch andere gebrauchen.

Einen ganz anderen Weg zur Vergleichung der verschiedenen Werthe von $\frac{c_1}{c}$ bei verschiedenen Gasarten hat Dulong [2]) eingeschlagen.

[1]) Civilingenieur, Bd. V, S. 46.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLI, p. 113; Pogg. Annal. Bd. XVI, S. 438.

Laplace hat gezeigt, dass die Schallgeschwindigkeit in einem Gase gleich ist mit

$$\sqrt{\frac{p}{\varDelta} \cdot \frac{c_1}{c}},$$

wo p die Elasticität des Gases d. h. den Druck desselben auf die Flächeneinheit, $\varDelta$ die Dichte des Gases, also die Masse in der Cubikeinheit ist. Daraus erhält man mit $p = 10336 . 9{,}809$, für den Quadratmeter und mit $\varDelta = 1{,}29317$ Kilogr. für $0{,}760^m$ Barometerstand und 0^0 Temperatur und der für diese Temperatur bestimmten Schallgeschwindigkeit $332{,}5^m$ das Verhältniss $\frac{c_1}{c} = 1{,}411$, wofür Dulong mit den damals als die wahrscheinlichsten bekannten Werthen 1,421 berechnet. Um nun für andere Gase die Schallgeschwindigkeit zu erhalten, gebraucht er das schon von Chladni gebrauchte Mittel mit Luft und dann mit diesen Gasen eine und dieselbe Pfeife anzublasen, und die Tonhöhe zu beobachten. Dulong untersuchte zuerst, welche Genauigkeit durch diese Beobachtungsmethode zu erhalten sei, und fand dabei, dass die absolute Geschwindigkeit aus der Beobachtung der in der Pfeife sich herstellenden Schwingungsknoten nicht mit grosser Schärfe bestimmt werden könne, dass dagegen bei derselben Pfeife und derselben Art des Anblasens diese Knotenpunkte bei den verschiedenen Gasen sich an derselben Stelle bildeten, dass daher die Zahlen der Schwingungen, welche den verschiedenen erhaltenen Tönen entsprechen, sich gerade verhalten wie die Schallgeschwindigkeiten in den gebrauchten Gasen. Bei diesen Versuchen war ein Flötenrohr von 600 Mm. Länge in einem grossen innen und aussen mit Blei beschlagenen Kasten befindlich, und erhielt das Gas, das zuvor getrocknet wurde, aus einem Gasometer unter constantem Drucke. In dem Kasten war ein Thermometer angebracht. Der Kasten wurde vor Beginn des Versuches mit dem zu untersuchenden Gase erfüllt, um ein Vermischen des durch die Pfeife geblasenen Gases mit atmosphärischer Luft zu vermeiden. Zu den Versuchen war in dem Kasten der Mündung der Pfeife gegenüber noch ein Loch angebracht, durch welches mittelst einer Lederbüchse ein Stempel in die Pfeife gedrückt werden konnte, was dazu diente, die Lage der Knotenpunkte zu bestimmen. Die Tonhöhen wurden durch die Cagniard Latour'sche Sirene bestimmt.

Die folgende Tafel enthält die Resultate der Beobachtungen.

Name des Gases.	Zahl der Schwingungen in 1 Secunde.	Temperatur C.	Specifisches Gewicht des Gases.	$\frac{c_1}{c}$.
Atmosphär. Luft	500,4	20^0	1	1,411
Sauerstoffgas . .	474,9 475,2 474,5	21	1,1056	1,410
Wasserstoffgas .	1883,6 1881	17	0,0692	1,407
Kohlensäuregas .	393,18 392,68	22 20,5	1,5290	1,331
Kohlenoxydgas .	501,3 503,07	15	0,9674	1,410
Stickstoffoxydul .	392,7	20,5	1,5250	1,333
Oelbildendes Gas	466,9	16	0,9672	1,214

Bei der Berechnung des Werthes von $\frac{c_1}{c}$ sind hier die neueren Bestimmungen der specifischen Gewichte der Gase gebraucht; dadurch, und weil hier für atmosphärische Luft 1,411 statt der von Dulong angenommenen 1,421 in Rechnung gezogen wurde, sind die Werthe von $\frac{c_1}{c}$ hier etwas anders als sie Dulong angiebt.

Masson hat dann für eine ziemlich grosse Reihe von Gasen und Dämpfen das Verhältniss $\frac{c_1}{c}$ bestimmt [1]).

Assmann [2]) hat vorgeschlagen, dieses Verhältniss dadurch zu bestimmen, dass man Quecksilber in einer heberförmigen Röhre, mit verticalen nach oben stehenden Schenkeln schwingen lässt, und die Schwingungsdauer vergleicht mit der, welche stattfindet, wenn auf einen der Schenkel ein lufthaltendes geschlossenes Gefäss luftdicht aufgekittet ist.

Aus den Versuchen von Dulong scheint auch hervorzugehen, dass das Verhältniss $\frac{c_1}{c}$ von der Temperatur unabhängig ist. Seine Pfeife gab mit atmosphärischer Luft angeblasen bei 22° C. einen Ton, dessen Schwingungszahl 500 war, bei 4° C. aber nur 484,8; diese Schwingungszahlen sollten sich für ein constantes $\frac{c_1}{c}$ verhalten wie

$$\sqrt{1 + 0{,}003665 \,.\, 22} : \sqrt{1 + 0{,}003665 \,.\, 4} = 500 : 484{,}5.$$

Die mechanische Wärmetheorie zeigt, dass für vollkommene Gase $c_1 - c = AR = \frac{0{,}0695}{s}$ ist, wo s das specifische Gewicht des Gases gegen atmosphärische Luft ist. Aus dieser Formel und den beobachteten Werthen von $\frac{c_1}{c}$ lassen sich dann c_1 und c berechnen. Die unten folgende Tafel enthält die Resultate dieser Rechnung.

Für die Erwärmung vollkommener Gase erhält man unter der Voraussetzung, dass $\frac{c_1}{c}$ von Temperatur und Druck unabhängig seien,

$$dQ = c\,d\theta + Ap\,dv,$$

wenn θ die Temperatur, p der Druck und v das Volum der Masseneinheit des Gases ist, dQ aber die Wärmemenge, welche zu der Masseneinheit zugeführt werden muss, um die Temperatur aus $d\theta$ in das Volum von dv zu ändern. A ist das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit, und vorausgesetzt, dass bei dem Gase keine innere Arbeit vorkomme.

Wird das Volum nicht geändert, so ist

$$Q - Q_0 = c(\theta - \theta_0) \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

die Wärmemenge, welche zu dem Gase geführt werden muss, um seine Temperatur von θ_0 auf θ zu erheben.

Tritt keine Temperaturänderung ein, so ist wegen $pv = R(a + \theta)$

$$dQ = AR\,(a + \theta)\,\frac{dv}{v} \text{ und}$$

$$Q - Q_0 = AR\,(a + \theta)\,ln\,\frac{v}{v_0} \quad . \; . \; . \; . \quad (2)$$

[1]) Compt. rend. T. XLIV, p. 464. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 1.

die Wärmemenge, welche man dem Gase zuführen muss, um bei der Temperatur θ das Volum von v_0 in v auszudehnen.

Da AR für alle Gase dem specifischen Gewichte des Gases umgekehrt proportional ist, so ist diese Grösse für gleiche anfängliche Volume aller Gase gleich gross; welchen Satz schon Dulong aus seinen und den Versuchen von de la Roche und Bérard nachwies.

Tritt endlich keine Wärme zu dem Gase, so ist $0 = c\,d\theta + Ap\,dv$, was mit $pv = R\,(a + \theta)$ und $AR = c_1 - c$ giebt,

$$\frac{d\theta}{a+\theta} = -\left(\frac{c_1}{c} - 1\right)\frac{dv}{v}, \text{ oder wenn man } \frac{c_1}{c} \text{ mit}$$

$$K \text{ bezeichnet } \frac{a+\theta}{a+\theta_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{K-1} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (3)$$

Diese Formel giebt die Temperatur θ, welche man erhält, wenn das Gasvolum v_0 von der Temperatur θ_0 plötzlich in das Volum v ausgedehnt wird; eine Ausdehnung auf das zweifache Volum giebt hiernach eine Abkühlung von 68° C., wenn man von 0° ausgeht; eine Ausdehnung auf das zehnfache Volum eine Abkühlung auf — 167° C. Wird dagegen atmosphärische Luft auf die Hälfte ihres Volums zusammengedrückt, so steigt die Temperatur von 0° auf 90° C., und beim Zusammendrücken auf $^1/_{10}$ des Volums von 0° auf 430° C. Dies erklärt also wohl die Wirkung des pneumatischen Feuerzeuges (S. 266).

Die mit dieser Temperaturerhöhung verbundene Druckerhöhung findet man aus (3) durch $\frac{pv}{p^0 v_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{K-1}$; $\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{K}$. . . (4)

In der Atmosphäre ist die Luft fortwährend in Bewegung, die sich von der Erde erhebende Luft dehnt sich aus, und wenn ihr nicht strahlende Wärme von der Erde oder der Sonne zukäme, und wenn sich nicht der in ihr enthaltene Wasserdampf niederschlagen würde, wobei er seine latente Wärme abgiebt, so müsste die Temperatur der Luft nach dem Gesetze (3) nach oben abnehmen. Man kann in folgender Weise berechnen, wie die Temperatur in der ruhigen vollkommen trockenen Luft mit der Höhe abnehmen würde, wenn nicht Strahlung und Dampfverdichtung den oberen Luftschichten Wärme zuführen würde.

Ist $\varDelta$ die Dichte der Luft in der Höhe z über der Erdoberfläche, p der Druck, θ die Temperatur dort, und g die als constant betrachtete Schwere, so ist fürs Gleichgewicht $\frac{dp}{dz} = -\varDelta$, wenn man das Gewicht der schweren Masse 1 als Druckeinheit annimmt.

Bezeichnet man mit $\varDelta_0$ die Dichte der Luft an der Erdoberfläche, und mit p_0 den Druck dort, so ist nach der Formel (4)

$$\frac{\varDelta}{\varDelta_0} = \frac{v_0}{v} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{K}}.$$

Damit wird obige Bedingung des Gleichgewichtes

$$v_0\left(\frac{p_0}{p}\right)^{\frac{1}{K}} dp = -dz, \text{ und}$$

$$\frac{K}{K-1}\, p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{K-1}{K}}\right] = z.$$

Dies würde die Formel für das barometrische Höhenmessen in einer solchen trockenen Atmosphäre sein. Setzt man hierin für $\frac{p_0}{p}$

seinen Werth aus (4), so erhält man

$$\frac{K}{K-1}\, p_0 v_0 \left[1 - \left(\frac{v_0}{v}\right)^{K-1}\right] = z, \text{ und mit (3)}$$

$$\frac{K}{K-1}\, p_0 v_0 \left[1 - \frac{a+\theta}{a+\theta_0}\right] = z, \text{ oder}$$

$$\theta - \theta_0 = \frac{K-1}{K} \cdot \frac{1}{R} \cdot z = \frac{A}{c_1}\, z.$$

Nun ist $A = 0{,}00238$ und $c_1 = 0{,}2377$, daher sehr nahe $\theta - \theta_0 = 0{,}01\, z$, oder die Temperatur würde unter obigen Voraussetzungen gleichförmig mit der Erhebung abnehmen, und zwar sehr nahe auf 100 Meter Erhebung um 1°. Aus den oben angeführten Gründen ist die Abnahme der Temperatur in der Atmosphäre eine viel geringere, und beträgt erst auf etwa 200m Erhebung einen Grad.

Die Erfahrungsresultate über die specifischen Wärmen der Gase nebst einigen daraus berechneten Werthen giebt nachstehende Tabelle.

Name des Gases oder des Dampfes.	Specif. Gew. des Gases.	Specif. Wärme bei constantem Drucke c nach Regnault.	Werthe von $\frac{c_1}{c}$		Berechneter Werth von c_1.	Die specifische Wärme bezogen auf die Volumeinheit.		
			Du-long.	Mas-son.		sc_1	sc	$sc_1 - sc$
Atmosphärische Luft	1	0,2377	1,411	1,411	0,1685	0,2377	0,1685	0,0692
Sauerstoff	1,1056	0,2182	1,410	—	0,1548	0,2412	0,1711	0,0701
Stickstoff	0,9713	0,2440	—	—	—	0,2370	—	—
Wasserstoff	0,0692	3,4046	1,407	—	2,4200	0,2356	0,1674	0,0682
Chlor	2,440	0,1214	—	—	—	0,2962	—	—
Brom	5,39	0,05518	—	—	—	0,2992	—	—
Stickstoffoxyd . . .	1,0390	0,2315	—	1,397	0,1658	0,2406	0,1722	0,0684
Kohlenoxyd	0,9674	0,2479	1,410	1,421	0,1745	0,2399	0,1688	0,0711
Chlorwasserstoff . .	1,2474	0,1845	—	1,400	0,1318	0,2302	0,1498	0,0804
Stickstoffoxydul . .	1,5250	0,2238	1,333	1,276	0,1754	0,3413	0,2674	0,0739
Wasserdampf . . .	0,6210	0,4750	—	1,271	0,3739	0,2950	0,2322	0,0628
Schwefelwasserstoff .	1,1912	0,2423	—	2,036	0,1190	0,2886	0,2276	0,0610
Kohlensäure	1,5290	0,2164	1,331	1,283	0,1686	0,3308	0,2578	0,0730
Schwefelkohlenstoff .	2,6325	0,1575	—	1,197	0,1316	0,4146	0,3465	0,0681
Schweflige Säure .	2,2470	0,1553	—	1,249	0,1243	0,3489	0,2794	0,0695
Ammoniak	0,5894	0,5080	—	1,292	0,3933	0,2994	0,2318	0,0676
Sumpfgas	0,5527	0,5929	—	1,311	0,4519	0,3277	0,2499	0,0778
Oelbildendes Gas . .	0,9672	0,3694	1,214	1,251	0,2955	0,3572	0,2858	0,0714
Alkoholdampf . . .	1,5890	0,4513	—	1,075	0,4198	0,7171	0,6670	0,0501
Aetherdampf . . .	2,5563	0,4810	—	1,045	0,4605	1,2296	1,1772	0,0524
Chlorwasserstoffäther	2,2350	0,2737	—	1,126	0,2428	0,6117	0,5426	0,0691
Bromwasserstoffäther	3,7316	0,1816	—	—	—	0,6777	—	—
Schwefelwasserstoff-äther	3,1380	0,4005	—	—	—	1,2568	—	—
Cyanwassertoffäther	1,9021	0,4255	—	—	—	0,8293	—	—
Chloroform	5,30	0,1568	—	—	—	0,8310	—	—
Holländ. Flüssigkeit	3,45	0,2293	—	—	—	0,7911	—	—
Essigäther	3,0400	0,4008	—	—	—	1,2184	—	—
Aceton	2,0220	0,4125	—	—	—	0,8341	—	—
Benzol	2,6943	0,7354	—	—	—	1,0114	—	—
Terpentinöl	4,6978	0,5061	—	—	—	2,3776	—	—
Phosphorchlorür . .	4,7445	0,1346	—	—	—	0,6386	—	—
Arsenikchlorür . . .	6,2510	0,1122	—	—	—	0,7013	—	—
Siliciumchlorid . . .	5,86	0,1329	—	—	—	0,7788	—	—
Zinnchlorid	9,2	0,0939	—	—	—	0,8639	—	—
Titanchlorid	6,8360	0,1263	—	—	—	0,8634	—	—

Die hier berechneten Werthe von c sind aus c_1 und $\frac{c_1}{c}$ bestimmt, wo bei der Rechnung die Werthe $\frac{c_1}{c}$ von Masson zu Grunde gelegt wurden, wo solche vorhanden waren.

Die mechanische Wärmetheorie lehrt, dass die Differenz der specifischen Wärmen bezogen auf die Volumeinheit für alle Gase, so weit diese das Mariotte-Gay-Lussac'sche Gesetz befolgen, gleich gross sein müsse. Diese Zahlen der letzten Spalte zeigen, dass hier jedenfalls nur sehr kleine Unterschiede vorkommen, wenn diese nicht ganz den Beobachtungsfehlern zukommen.

Die specifischen Wärmen der einfachen Gase scheinen für gleiche Volume gleich gross zu sein, wie sowohl die Spalte für $s\,c$ als die für $s\,c_1$ zeigt; doch zeigt sich schon bei Chlor und Brom eine merkliche Abweichung. Bei einigen der zusammengesetzten Gase scheint die specifische Wärme gleich der Summe der specifischen Wärmen der Bestandtheile zu sein.

So erhält man für Wasserdampf die specifische Wärme bei constantem Volum und 2 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf: 0,1711 + (2 . 0,1674) 0,3348 = 0,5059; oder für 1 Vol. 0,2530 (gefunden 0,2322).

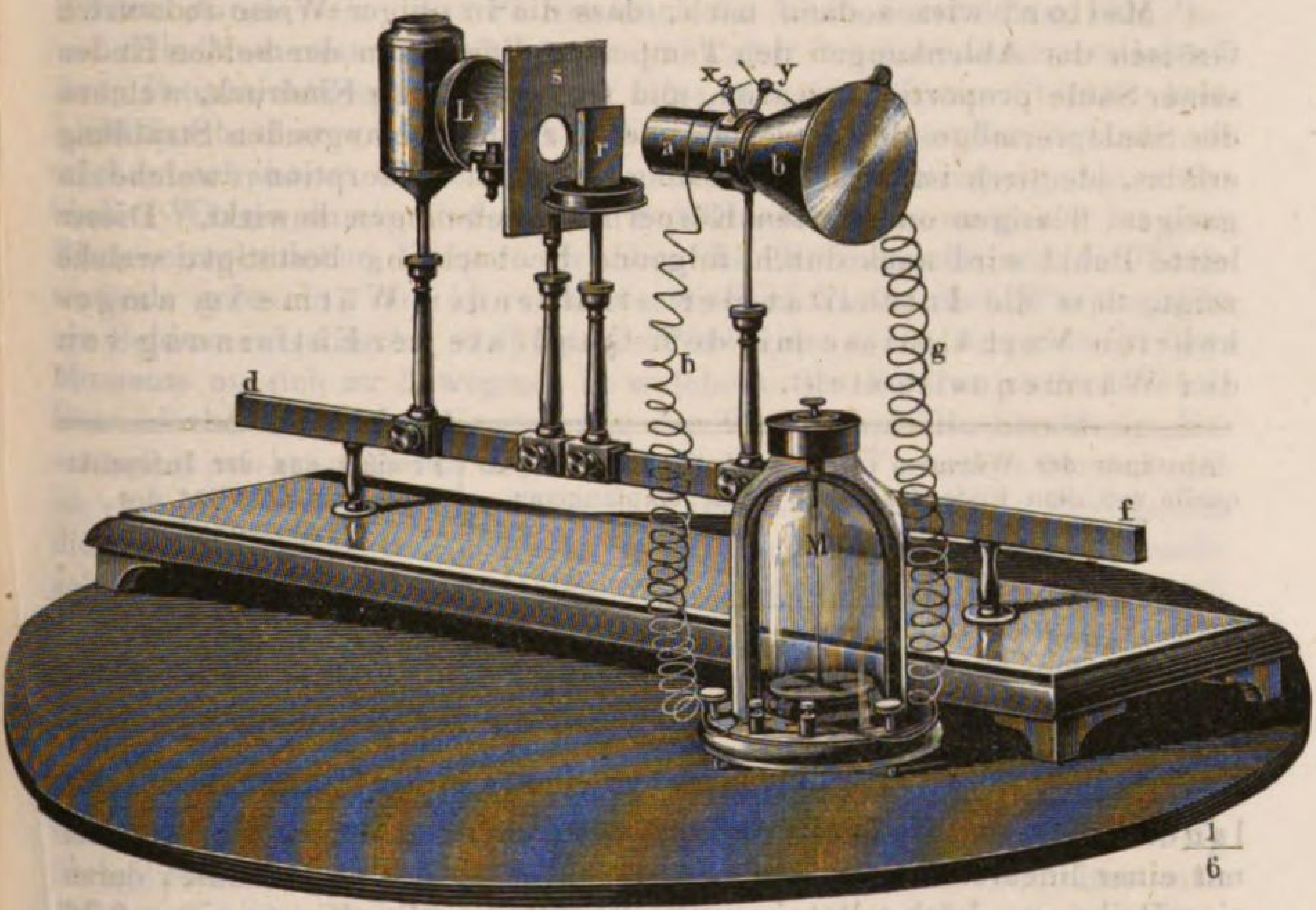
Bei einigen Gasen stimmt aber diese von Clausius und später von Buff aufgestellte Regel auch nicht entfernt, während man im Allgemeinen wohl ein beiläufiges Zutreffen zugeben muss [1]. *Hz.*

Wärme, strahlende. Mariotte zeigte 1682, dass die Strahlen eines Feuers in einem Hohlspiegel gesammelt, auf die im Focus befindliche Hand brennend einwirken; dass aber eine dazwischen gehaltene Glasplatte diese Wirkung aufhob; bei den Sonnenstrahlen trat diese aufhebende Wirkung der Glasplatte nicht ein. Lambert setzte mit Hülfe zweier Brennspiegel leicht entzündliche Körper, welche in dem Brennpunkte des einen Brennspiegels sich befanden, durch ein Kohlfeuer im Focus des anderen Brennspiegels auf 24 Fuss Entfernung und mehr in Brand. Dieser Versuch, später vielfach wiederholt ist besonders durch Pictet allgemeiner bekannt geworden. Scheele gebrauchte zuerst den Namen „strahlende Wärme" und zeigte, dass die Wärmestrahlen nicht durch Bewegung der Luft abgelenkt werden, durch starke Bewegung der Luft nicht an Intensität verlieren, und die Luft selbst nicht erwärmen, dass eine Glasscheibe die Wärmestrahlen, nicht aber die Lichtstrahlen aufhalte; die Lichtstrahlen liessen sich hinter dem Glase mit einer Linse concentriren [2]. An diese Beobtungen reihten sich die von Rumford, Leslie, Herschel, Prévost, de la Roche Ritchie und Bérard, welche wir hier übergehen, um zu der viel feineren Beobachtungsmethode von Melloni zu kommen, deren sich alle späteren Beobachter bedienten. Die ersten Versuche stellte Melloni in Verbindung mit Nobili mit dem von dem Letzteren construirten Thermomultiplicator an [3]; diese gemeinschaftlichen Versuche setzte Melloni allein [4]) vom Jahre 1833 an fort. Der von ihm ge-

[1]) Liebig's Annal. Bd. CXVIII, S. 106 u. 120. — [2]) Versuche über Feuer und Luft. Deutsch von Leonhardi 1782. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLVIII, p. 198; Pogg. Annal. Bd. XXVII, S. 439. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIII, p. 5; Pogg. Annal. Bd. XXXV, S. 112.

brauchte Thermomultiplicator bestand in einer Thermosäule von $27^1/_2$ Paaren von Wismuth und Antimon, bei der jede Endfläche eben und 4,24 Quadratcentimeter Fläche hatte; jedes Ende war mit Kienruss geschwärzt und von einem 6 Centimeter langen, innen geschwärzten Rohre umgeben; diese Säule stand in Verbindung mit einem sehr empfindlichen Galvanometer. Vor und hinter der Säule waren doppelte Metallschirme angebracht, welche zur Seite geschlagen werden konnten. Vor der Säule war ferner ein Diaphragma angebracht mit einer Oeffnung, welche dieselbe Grösse hatte wie der Querschnitt der Säule. Durch diese Oeffnung traten die Strahlen der Wärmequelle, deren nach und nach verschiedene angewandt wurden (Fig. 5).

Fig. 5.



$\frac{1}{6}$

Melloni überzeugte sich zuerst, dass, sobald ein Schirm zwischen Wärmequelle und Säule angebracht wurde, die Nadel des Galvanometers auf 0° zurückging. Zunächst wurden nur die Angaben des Galvanometers untersucht. Dazu brachte Melloni auf jede Seite der Thermosäule eine Wärmequelle, beobachtete die Ablenkung, welche jede dieser Quellen für sich durch ihre Bestrahlung der Thermosäule gab, und dann welche bei der gleichzeitigen Bestrahlung der beiden Enden der Säule sich zeigte. Giebt z. B. die erste Wärmequelle die Ablenkung 44°, die zweite aber 42°, und beide zugleich die Ablenkung 8°, so folgt daraus, dass die Kraft, welche erforderlich ist, um die Nadel von 42° auf 44° zu bringen, dieselbe ist, welche die Nadel von 0° auf 8° bringt. Bei einer Ablenkung rechts von 20° und einer links von 10°, geben beide Quellen gleichzeitig wirkend eine Ablenkung von 10° woraus Melloni schloss, dass bei seinem Galvanometer die Ablenkungen bis zu 20° den Kräften der Säule proportional seien. Auf diese Weise entwarf er sich eine Tafel, welche die Kräfte anzeigt, die den beobachteten Ablenkungen bis zu

45° entsprach. Melloni[1]) hat ferner nachgewiesen, dass diese Tabelle dieselbe blieb, welches auch die gebrauchte Wärmequelle war. Diesem fügte Melloni noch ein praktisches Verfahren bei, welches die Beobachtungen sehr abkürzte. Durch Vergleichung jeder stabilen Ablenkung mit dem ihr vorangegangenen Excursionsmaximum fand er, dass das Verhältniss von Punkt zu Punkt der Eintheilung zwar ein verschiedenes, aber für jeden Punkt constantes war, und zwar für jegliche Natur der Wärmequelle, durch welche dieses Maximum und jene stabile Ablenkung bewirkt wurde. Eine Tafel, die auf rein empirischem Wege entstand, gab also die stabile Ablenkung aus dem beobachteten Ablenkungsmaximum, und man hatte forthin nur dieses letzte zu beobachten, wodurch viel Zeit gewonnen wurde.

Melloni wies sodann nach, dass die in obiger Weise reducirten Grössen der Ablenkungen den Temperaturdifferenzen der beiden Enden seiner Säule proportional waren, und ferner dass der Eindruck, welchen die Säule vermöge der Absorption der zu ihr gelangenden Strahlung erfährt, identisch ist mit der thermoskopischen Absorption, welche in gasigen, flüssigen oder festen Körpern Ausdehnungen bewirkt. Dieser letzte Punkt wird auch durch folgende Beobachtung bestätigt, welche zeigt, dass die Intensität der strahlenden Wärme im umgekehrten Verhältnisse mit dem Quadrate der Entfernung von der Wärmequelle steht.

Abstände der Wärmequelle von dem Ende der Thermosäule D.	Relative Intensität der von der Säule empfangenen Strahlen J.	Product aus der Intensität in das Quadrat des Abstandes $J D^2$.
100	10,34	10,3400
70	21,10	10,3390
60	28,73	10,3428

Beugung der strahlenden Wärme. Diese wurde von Knoblauch[2]), untersucht. Die Wirkung der strahlenden Wärme wurde dabei mit einer linearen Thermosäule untersucht d. h. mit einer Säule, deren eine Reihe von Löthstellen in einem geradlinigen Streifen von nur 0,26 Millimeter Breite lagen. Es wurde dabei erkannt, dass sich die Wärmestrahlen hinter einer engen Spalte ausbreiten, und zwar dass diese Ausbreitung von der geradlinigen in desto höherem Maasse abweicht, in je grösserem Abstande von der Spalte die Messung vorgenommen wird, und je enger der Spalt ist, durch den die Wärmestrahlen hindurchgehen, dass ein Gitter, aus sehr engen Spalten bestehend, abwechselnd Räume giebt, in welche die strahlende Wärme eintritt, und solche, in welchen diese fehlt. Dies ist Alles analog dem was wir beim Lichte sehen, und wie bei diesem die Beugungserscheinungen darauf führen, das Licht als die Erscheinung einer Wellenbewegung zu betrachten, so werden wir auch annehmen müssen, dass die strahlende Wärme in einer Wellenbewegung besteht, die ähnlich der Wellenbewegung des Lichtes sein wird und in demselben Mittel, dem Aether, stattfindet. Zur Messung der Wellenlänge haben diese Versuche noch nicht wie die Bewegung des Lichtes

[1]) Mém. de l'académ. T. XIV; Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 1, Bd. XXXIX S. 250, 436 u. 544. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 9; Bd. CVIII, S. 610.

geführt, doch zeigt der Versuch mit dem Gitter, bei welchem die Wärmespectra mit den Lichtspectern ungefähr zusammenfielen, dass die Wellenlängen der strahlenden Wärme ungefähr von derselben Grösse sein müssen wie die des Lichtes.

Durchgang der strahlenden Wärme durch verschiedene Körper. Viele Körper lassen strahlende Wärme durchgehen, sie sind diatherman nach dem von Melloni gebrauchten Ausdrucke; Andere lassen die strahlende Wärme nicht durch, sie sind atherman, gerade so wie es für das Licht durchsichtige und undurchsichtige Körper giebt. Atherman sind die Metalle in etwas dickeren Schichten; dünn geschlagenes Gold und Silber, wie chemisch niedergeschlagenes Gold, Silber oder Platin lässt, wie Knoblauch gezeigt hat, strahlende Wärme durch, wie diese Platten auch für Licht durchsichtig sind [1]).

Die Diathermanität der Körper geht aber durchaus nicht parallel mit ihrer Durchsichtigkeit; schwarzes Glas lässt in dickeren Stücken kein Licht durch, aber wohl strahlende Wärme, weshalb man Brenngläser aus solchem schwarzen Glase anfertigen kann. Der Durchgang der strahlenden Wärme durch diathermane Substanzen ist momentan. Ist eine Platte eines solchen Körpers zwischen die Wärmequelle und die Thermosäule gebracht, und ist vorerst zwischen Platte und Wärmequelle ein Schirm angebracht, so fängt die Nadel des Galvanometers in dem Momente an sich zu bewegen, in welchem der Schirm entfernt wird. Dass hierbei nicht eine Erwärmung der Platte und die Strahlung dieser selbst wirkt, geht aus der kurzen Dauer des Versuches hervor, und ist von Melloni noch besonders nachgewiesen worden. Er liess zuerst die Strahlen seiner Wärmequelle durch die Platten gehen, und beobachtete den Ausschlag des Galvanometers und fand, dass dieser sich nicht änderte, wenn man die Platte einige Grade hin- und herneigte. Dann brachte er die Thermosäule aus dem Strahlenkegel, welcher von der Wärmequelle durch das Diaphragma und die Platte ging, und näherte sie der Platte von der Seite her bis auf den sechsten Theil ihrer früheren Entfernung, ohne dabei eine Ablenkung an der Galvanometernadel zu beobachten. Dadurch ist der obige Satz vollständig nachgewiesen, wobei natürlich nicht behauptet werden soll, dass man die Annäherung der Platte an die Wärmequelle nicht soweit treiben könne, dass eine durch ihre Strahlung nachweisbare Erwärmung der Platte eintrete.

Zuvörderst hat nun Melloni ausgemittelt, dass wenn von einer constanten Wärmequelle auf die Thermosäule eine Strahlenmenge ausgesendet wird, welche die Erwärmung 1 hervorbringt, eine in den Weg des Strahlenbündels gestellte Steinsalzplatte mit gut polirten parallelen Flächen, welche von den Strahlen senkrecht getroffen werden, diese Erwärmung immer auf 0,923 bringt, also von den auffallenden Strahlen 0,077 zurückhält, und zwar, welches immer die Wärmequelle und welches die Dicke der Steinsalzplatte ist, so dünn wie nur möglich oder mehrere Centimeter dick. Dies zeigt, dass Steinsalz wenigstens bis zu den gebrauchten Dicken keine merkliche Absorption der Strahlen veranlasse, welche mit grösserer Dicke hätte grösser werden müssen, dass vielmehr jener Verlust von 0,077 durch die Reflexion der Wärmestrahlen an der Ein- und Austrittsfläche herrühre.

[1]) Pogg. Annal. Bd. CI, S. 161.

Die hierbei wie bei den übrigen Versuchen von Melloni gebrauchten Wärmequellen waren viererlei; nämlich erstlich ein Metallwürfel, bekleidet auf seinen einzelnen Flächen mit Ueberzügen verschiedener Art und mit heissem Wasser gefüllt, dann zweitens für etwas höhere Temperaturen ein Kupferblech, das durch eine Weingeistlampe auf etwa 400°C. erhitzt war, wobei es noch vollkommen dunkel blieb; drittens gebrauchte er eine Platinspirale, welche durch eine Weingeistflamme glühend erhalten wurde, und endlich die Flamme einer Locatelli'schen Lampe, welche eine grosse Beständigkeit der Flamme zeigte; diese Flamme war in dem Brennpunkte eines parabolischen Spiegels gestellt, welcher die Divergenz der Strahlen schwächte.

Nahe dieselbe Menge der durch Reflexion aufgehaltenen Wärmestrahlen fand Melloni bei gut polirten Platten von Glas oder Bergkrystall. Er liess nämlich zuerst die Strahlung einer Locatelli'schen Lampe durch eine Glasplatte von 8,2743 Millimeter Dicke gehen, und brachte hinter diese der Reihe nach Platten von Steinsalz, von Glas oder von Bergkrystall, wobei die beiden letzten sehr dünn, etwa $^1/_2$ Millimeter dick genommen wurden. Er fand dabei, dass von 100 aus der dicken Platte austretenden Strahlen sehr nahe 92,3 durch jede dieser Platten gelassen wurden. Die Glas- oder Bergkrystallplatte der Strahlung der Lampe unmittelbar ausgesetzt würde aber ein ganz anderes Resultat gegeben haben, was sich dadurch erklärt, dass die Flamme Strahlen giebt, welche sehr verschieden von Glas absorbirt werden; die dickere Glasplatte absorbirt alle, für welche die Absorption in der nachfolgenden $^1/_2$ Millimeter dicken Glas- oder Bergkrystallplatte noch merklich wäre, und sendet also nur solche Strahlen aus, welche von diesen Platten nicht mehr merklich absorbirt werden; es bleibt also für diese nur noch die Verminderung der auffallenden Strahlen durch die Reflexion, wie bei dem Steinsalze. Dies hat Biot noch in anderer Weise aus den Melloni'schen Versuchen nachgewiesen. Ist 1 die Menge der auf eine Platte auffallenden Strahlen, und iR die an der Eintrittsfläche reflectirte Menge, so ist $i\ (1 - R)$ die in die Platte tretende Menge der Strahlen. Ist dann x die Dicke der Platte, so wird auf gleiche Längen des Weges der Strahlen immer derselbe aliquote Theil der auf diese Längen eintretenden Strahlenmenge absorbirt werden, wenn die Substanz für alle diese Strahlen dasselbe Absorptionsvermögen hat, und in der Dicke x werden daher von den eintretenden Strahlen noch $i\,(1 - R)\ a^x$ anlangen, wo a eine constante ist, welche kleiner als 1 ist. Sind dagegen die Strahlen von der Art, dass die einen mehr, die anderen weniger absorbirt werden, so wird a nach der Art der Strahlen veränderlich sein, und es wird die zur Dicke x gelangende Menge der Strahlen sich ausdrücken lassen durch $(1 - R)\ \Sigma\ i\ a^x$, während die Menge der auffallenden Strahlen dann durch $\Sigma\ i$ repräsentirt ist. Beim Austritte aus der Platte wird wieder ein Theil durch Reflexion aufgehalten, wodurch die austretende Strahlenmenge sich auf $(1 - R)\ (1 - R_1)\ \Sigma\, i\, a$ oder $(1 - r)\ \Sigma\ i\ a^x$ reducirt. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Menge der reflectirten Strahlen von deren Art nicht abhängig sei, was, wie wir später sehen werden, durch die Beobachtungen bestätigt wird, und durch die oben angeführten Versuche mit Steinsalzplatten schon gegeben ist.

Fällt diese Strahlenmenge auf eine zweite Platte derselben Art, so tritt in diese die Strahlenmenge $(1 - R)\ (1 - r)\ \Sigma\ i\ a^x$, und da

man annehmen muss, dass ein Strahl von derselben Beschaffenheit in beiden gleichartigen Platten dieselbe Absorption erleidet, so wird die in die Tiefe x_1 eindringende Strahlenmenge gegeben sein durch

$$(1 - R)\ (1 - r)\ \Sigma\ i\ a^x a^{x_1} = (1 - R)\ (1 - r)\ \Sigma\ i\ a^{x + x_1},$$

und endlich wird die austretende Strahlenmenge sein

$$(1 - R)\ (1 - R_1)\ (1 - r)\ \Sigma\ i\ a^{x + x_1} = (1 - r)^2\ \Sigma\ i\ a^{x + x_1},$$

und die durch n solcher Platten austretende Strahlenmenge, wenn diese n Platten zusammen die Dicke ∂ haben

$$(1 - r)^n\ \Sigma\ i\ a^{\partial},$$

während durch eine Platte derselben Art und derselben Dicke die Strahlenmengen $(1 - r)\ \Sigma\ i\ a^{\partial}$ geht. Das Verhältniss bei den Mengen ist daher $(1 - r)^{n-1}$.

Melloni liess nun die Strahlen der Lampe einmal durch eine $8{,}274^{mm}$ dicke Glasplatte gehen, und erhielt hier die wie oben angegeben reducirte Angabe des Galvanometers 23,35; dann liess er die Strahlen derselben Lampe durch 6 Glasplatten gehen, welche zusammen die Dicke $8{,}159^{mm}$ hatten, und erhielt dabei 15,11. Vernachlässigt man hier den geringen Unterschied in den Dicken, so findet man

$$(1 - r)^5 = \frac{15{,}11}{23{,}55}, \text{ woraus } 1 - r = 0{,}916,$$

und bei einem ähnlichen Versuche mit Bergkrystallplatten, die zusammen $8{,}604^{mm}$ dick waren; $(1 - r)^5 = \frac{18{,}13}{27{,}72}$, woraus $1 - r = 0{,}919$.

Man sieht, dass man hier sehr nahe dieselbe reflectirte Wärmemenge erhält, wie bei dem Steinsalze und wie bei den beiden oben erwähnten Versuchen. Die Zahl 0,923 ist aber die genauere.

Bei geringerer Politur ist übrigens die durch Reflexion und Diffusion verlorene Strahlenmenge viel grösser.

Setzt man die Verluste an beiden polirten Flächen gleich gross, so erhält man, für eine allein die durchgelassene Menge $1 - R = \sqrt{0{,}923} = 0{,}9607$ und $R = 0{,}0393$ d. h. jede Reflexion schwächt die Menge der einfallenden Strahlen um etwa $\frac{1}{25}$, was ungefähr dasselbe ist, was man für das Licht annimmt.

Wir gehen nun über zur Betrachtung der Absorption in den Platten, welche die Strahlen durchdringen, und geben zunächst die mit Glas von St. Gobin angestellten Versuche vollständig.

Angewandte Wärmequelle.	Ablenkung der Galv. Nadel durch freie Strahlung.	Dieser entsprechende Kraft
Locatelli'sche Lampe . . .	35,56°	40,17
Glühendes Platin	35,27	39,92
Kupfer von 400° C. . . .	34,98	39,70

Die in der folgenden Tafel enthaltenen Zahlen, welche die Wärmedurchgänge angeben, sind mit diesen drei Wärmequellen in den hier gebrauchten Stellungen erhalten, sie sind aber die aus den Galvanometerablenkungen berechneten Kräfte, multiplicirt mit $\frac{100}{40{,}17}$ bei der Locatellis'chen Lampe, mit $\frac{100}{39{,}92}$ bei dem Platin und mit $\frac{100}{39{,}70}$ bei

dem Kupfer, und geben also an, wie viel Procente der bei der freien Strahlung die Thermosäule treffenden Strahlen durch die Platten gehend die Thermosäule erreichen.

Biot hat diese Resultate graphisch verbunden, indem er die Dicken als Abscissen, die Wärmedurchgänge als Ordinaten auftrug, und die Endpunkte durch eine Curve verband. Daraus hat er folgende Tafel für die Wärmedurchgänge construirt

Plattendicke. Millimeter.	Wärmedurchgänge			Dicken.	Wärmedurchgänge		
	Locatelli-Lampe.	Glühend. Platin.	Heisses Kupfer.		Locatelli-Lampe.	Glühendes Platin.	Heisses Kupfer.
0,196	82,51	—	—	0,00	92,30	92,30	92,30
0,244	81,06	—	—	0,25	81,10	—	—
0,314	80,21	—	—	0,50	77,45	62,10	14,40
0,323	—	68,35	17,01	1,00	73,30	51,52	9,90
0,575	77,00	59,78	13,60	1,50	70,40	46,12	6,68
0,814	74,48	54,63	11,13	2,00	68,20	42,82	4,95
1,094	72,75	50,25	9,35	2,50	66,55	—	—
1,600	70,00	45,23	6,30	3,00	65,30	38,32	2,85
1,974	68,17	43,50	5,07	4,00	63,40	35,82	2,02
2,097	67,83	42,51	4,75	5,00	62,00	33,97	1,50
2,666	66,13	39,43	3,43	6,00	60,85	32,32	1,35
2,877	65,48	38,62	3,10	7,00	59,95	30,82	1,28
4,121	63,34	35,23	2,02	8,00	59,20	29,62	1,13
5,640	61,34	32,45	1,38				
6,230	60,66	31,52	1,25				
8,274	59,00	29,17	1,15				

Die Tafel zeigt, wie ungleich die Strahlen der verschiedenen Wärmequellen absorbirt werden, wie viel schneller dies bei den Strahlen der dunkeln Wärmequelle geschieht, als bei denen der leuchtenden, von welchen selbst wieder die mit der höheren Temperatur Strahlen von geringerer Absorption aussendet, als das glühende Platin. Bei der Strahlung der Locatelli'schen Lampe werden von dem ersten $^1/_4$ Millimeter durchgelassen $\frac{81,10}{92,30} = 0,879$ der eintretenden Strahlen, in dem zweiten $^1/_4$ Millimeter $\frac{77,45}{81,10} = 0,955$, oder die Absorption beträgt im ersten $^1/_4$ Millimeter 12,1 Procent der in dasselbe eintretenden Strahlen, im zweiten nur 4,5 Procent. In dem ersten halben Millimeter werden 16,1 Procent aller in dasselbe eintretenden Strahlen absorbirt, im zweiten halben nur 5,4 von den in dieses eintretenden Strahlen. Von Millimeter zu Millimeter erhält man so die Absorptionsmengen 20,6; 7,0; 4,2; 2,9; 2,2; 1,9; 1,5; 1,3. Es geht also daraus hervor, das die eintretenden Strahlen von verschiedener Natur sein müssen, dass darunter solche sind, welche sehr schnell absorbirt werden, welche bei grösserer Dicke verschwinden und immer mehr die nur schwach absorbirbaren Strahlen hervortreten lassen, für welche sich endlich immer mehr die Gleichheit der Absorptionsmenge auf gleiche Strecken herstellt.

Bei der Strahlung des glühenden Platins und noch mehr bei der Strahlung des heissen Kupfers ist die Abnahme der Absorptionsmenge

schneller; man hat hier von Millimeter zu Millimeter folgende Absorptionsmengen:

glühendes Platin	44,18	16,89	10,51	6,53	5,20	4,86	4,64	3,89
heisses Kupfer	89,28	50,00	42,43	29,13	25,74	10,00	5,18	11,52

Obwohl diese Zahlen, namentlich die der letzten Reihe keine Regelmässigkeit mehr zeigen, geht doch aus ihnen hervor, dass die Strahlen der dunkeln Wärmequelle schon von dem ersten Millimeter der Glasschicht beinahe alle absorbirt werden, und dass dann aber das Absorptionsverhältniss auch in den tieferen Schichten des Glases immer noch ein sehr viel grösseres bleibe als bei derselben Schicht und den Strahlen des glühenden Platins oder gar der Flamme.

Aehnliche Verhältnisse wie beim Glase zeigten sich bei Platten aus Bergkrystall, Rauchtopas und Schichten von gereinigtem Rüböle und von Wasser, wobei aber bei den beiden Flüssigkeiten nur die leuchtenden Wärmequellen angewendet wurden, da die dunkeln Strahlen des Kupfers selbst bei sehr geringer Dicke der Schicht nicht mehr hindurchgingen.

Besonders auffallend verhält sich Alaun; eine $2{,}6^{mm}$ dicke ganz klare Platte liess von 100 auf sie fallenden Wärmestrahlen der Locatelli'schen Lampe nur 9, von den Strahlen des glühenden Platins nur 2 und von denen des heissen Kupfers von 400° C. und des Eisens von 100° C. gar keine Strahlen durch, während diese Zahlen z. B. für eine gleich dicke Bergkrystallplatte waren 38, 28, 6, 0.

Alle diese Erscheinungen finden ihre Analogie in dem Verhalten durchsichtiger gefärbter Platten gegen die Lichtstrahlen von verschieden gefärbten Flammen. Eine farblose Platte lässt die Lichtstrahlen jeder dieser Flammen und zwar bei ziemlich grossen Dicken beinahe ungeschwächt durch; so verhält sich Steinsalz gegen die Strahlen der verschiedenen Wärmequellen. Eine rothe Glasplatte lässt von einer weissen Flamme, wenn sie sehr dünn ist, beinahe alles Licht durch; je dicker sie wird, desto mehr werden alle Strahlen absorbirt und nur die rothen Strahlen des weissen Lichtes gehen auf grosse Tiefen durch das Glas durch. Für eine anders gefärbte Flamme kann dagegen das rothe Glas fast undurchsichtig sein, wie z. B. Glas von den Strahlen der Locatelli'schen Lampe bei 8^{mm} Dicke noch über die Hälfte durchlässt, dagegen von denen des heissen Kupfers nur noch 1 Procent. Ein rothes Glas löscht einen grossen Theil der auf dasselbe fallenden Lichtstrahlen aus; die durch dasselbe gegangenen Lichtstrahlen werden aber dann durch ein zweites rothes Glas derselben Art in ziemlich grosser Menge durchgehen. Analoges hierzu bei den Wärmestrahlen wurde oben betrachtet; noch auffälliger zeigen dies aber folgende Versuche von Melloni. Er liess durch verschiedene Platten die Strahlen der Locatelli'schen Lampe gehen und brachte dann hinter diese Platten eine Alaunplatte; aus der vorher und jetzt beobachteten Ablenkung berechnete er dann, wie viel von 100 durch die erste Platte gegangenen Strahlen durch die Alaunplatte gingen. Dabei erhielt er unter anderen folgende Zahlen für die durch die Alaunplatte gegangenen Strahlen: ohne Schirm 9; Steinsalz 9; Kalkspath 22; Bergkrystall 25; Spiegelglas 27; Gyps 72; weinsaures Kali-Natron 80; Citronsäure 85; Alaun 90.

Hiernach kann man von einer Wärmefarbe der Körper reden, wofür Melloni den Ausdruck Diathermansie gebraucht. Der Gyps, das weinsaure Kali-Natron, die Citronensäure lassen Wärme-

strahlen durch, welche reichlich durch Alaun gehen; ihre Diatherman sie nähert sich sehr der des Alauns.

Aus den oben mitgetheilten Beobachtungen von Melloni kann man auf die Idee gebracht werden, die Strahlen einer Wärmequelle dringen um so besser durch eine und dieselbe Substanz, je höher die Temperatur der Wärmequelle sei. Dass dies nicht der Fall ist, hat Knoblauch[1]) bestimmt nachgewiesen. Die Strahlen einer Wasserstoffflamme und die von rothglühendem Platin durchdrangen in gleicher Weise eine Glasplatte, obwohl ihre Temperatur sehr verschieden war; die Strahlen einer Weingeistflamme drangen in geringerer Menge durch Glas als die des Platins, und doch war die Temperatur der Weingeistflamme eine viel höhere als die des Platins.

Dass die Diathermanität des Glases sich mit der Temperatur desselben etwas ändere, hat Wilhelmy[2]) nachgewiesen.

Ueber die verschiedene Absorption der Strahlen beim Durchgang durch Krystalle in verschiedenen Richtungen kommt unten (S. 437) bei der Doppelbrechung und Polarisation der Wärmestrahlen das Nöthige vor.

Reflexion der strahlenden Wärme. Dass strahlende Wärme wie das Licht von spiegelnden Flächen zurückgeworfen werde, ist aus den Versuchen mit Hohlspiegeln von Mariotte, Lambert, Pictet Scheele bekannt. Das Zusammenfallen des Brennpunktes der Wärmestrahlen und des Brennpunktes der Lichtstrahlen ist zugleich der Beweiss, dass für beide die gleichen Reflexionsgesetze gelten.

Ueber die Intensität der reflectirten Strahlen hat Knoblauch[3]) mit einem schwarzen Spiegel und einem Metallspiegel und mit Sonnenlicht Versuche angestellt, welche die schon früher von Forbes und von de la Provostaye und Desains erhaltenen Resultate bestätigten. Er erhielt folgende Ablenkungen der Galvanometernadel:

Winkel der Strahlen mit dem Spiegel	60°	50°	40°	30°	20°	10°
Ablenkung durch d. reflectirten Strahlen						
beim schwarzen Spiegel . . .	10,0	10,0	11,0	15,1	28,1	43,0
beim Stahlspiegel	56,0	55,0	54,5	50,0	48,0	43,0

Man sieht, dass die Intensität der reflectirten Strahlen beim schwarzen Spiegel vermehrt, beim Stahlspiegel vermindert wird je geringer die Neigung der Strahlen gegen die reflectirende Fläche wird.

Folgendes sind nach de la Provostaye und Desains die von verschiedenen Metalloberflächen bei einem Einfallswinkel von 50° von der Normalen an gerechnet, reflectirten Mengen von Wärmestrahlen:

Silberplattirung gut polirt 0,97; Kupfer 0,93; Messing durch Hämmern polirt 0,93; Messing geschlagen, dann durch Reiben polirt 0,92; Kupfer gefirnisst 0,86; Spiegelmetall frisch polirt 0,855; Zinn 0,855; Spiegelmetall etwas angelaufen 0,825; Stahl gehärtet 0,825; Zink 0,81; Eisen 0,77; Blattsilber, auf Glas geklebt 0,73.

Das Reflexionsvermögen der Metalle ist übrigens einigermaassen abhängig von der Art der einfallenden Wärmestrahlen, wie die Intensität des reflectirten Lichtes von der Farbe desselben abhängig ist. Die Strahlen einer Locatelli'schen Lampe wurden von Spiegelmetall in der Menge 0,80 bis 0,84 reflectirt; gingen die Strahlen zuerst durch ein 5^{mm} dickes Glas, so wurden nur 0,74 reflectirt, von den durch

1) Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 210. — 2) Pogg. Annal. Bd. LXXXV, S. 217. — 3) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 168; Bd. LXXVIII, S. 128.

Steinsalz gegangenen 0,82 bis 0,83. Der Silberspiegel reflectirte 0,95 bis 0,96, von den durch das Glas gegangenen Lichtstrahlen nur 0,91, Platin reflectirte 0,79 der directen Strahlen, von den durch Glas gegangenen 0,65 bis 0,66, von den durch Steinsalz gegangenen 0,77 bis 0,78, und endlich von den durch berusstes Steinsalz gegangenen 0,83.

De la Provostaye und Desains [1]) haben auch die Menge der Wärmestrahlen bestimmt, welche von mehreren Metallen von den Strahlen des Spectrums reflectirt werden. Sie erhielten dabei für einen Einfallswinkel von 70° Folgendes:

Strahlen vom	Stahl.	Platin.	Zink.	Spiegelmetall.	Messing.
grünen Theil d. Spectrums	—	0,59	0,65	0,58	0,63
rothen Theil „ „	—	0,60	0,60	0,65	0,75
dunkeln Thl. weit vom Roth	0,75	—	—	—	0,90

Man sieht, dass sich beim Messing das Reflexionsvermögen sehr mit der Brechbarkeit der auffallenden Strahlen ändert: bei Stahl und Platin werden Strahlen von allen Theilen des sichtbaren Spectrums nahe in gleichem Verhältnisse reflectirt. Bei allen nimmt aber die Menge der reflectirten Strahlen sehr zu, wenn man Strahlen des dunkeln Theils des Spectrums nimmt. Die Intensität der Lichtreflexion ist nach Jamin für Zink (I), Spiegelmetall (II) und Messing (III).

	I.	II.	III.
Grüne Strahlen	0,62	0,62	0,62
Rothe Strahlen	0,58	0,69	0,72

Bei der Reflexion an gut polirten Flächen werden die Wärme strahlen in ihrer Zusammensetzung nicht geändert, d. h. sie durchdringen verschiedene diathermane Mittel vor und nach der Reflexion in gleichen Mengen, wie Melloni und Knoblauch [2]) fanden. Nur zeigten sich bei solchen Metallen, die nicht soweit polirt werden konnten dass die eigene Farbe verschwand, noch kleine Unterschiede, so bei Gold, Kupfer, Messing, während Stahl und Silber diese nicht mehr zeigten. Sind dagegen die Oberflächen rauh, so treten solche Unterschiede ganz bestimmt auf und zeigen dabei, dass bis jetzt kein Körper bekannt ist, welcher sich in dieser Beziehung wie ein weisser Körper gegen Licht verhält. Dasselbe zeigt sich bei nicht-metallischen Körpern [3]). Ueberall aber verschwindet der Unterschied um so mehr je mehr die diffuse Zerstreuung in spiegelnde Reflexion übergeht.

Wie das Licht durch Reflexion von polirtem Glase polarisirt wird, so geschieht dies auch mit der strahlenden Wärme, was Bérard zuerst (1812), später P. Erman, Forbes und Knoblauch [4]) beobachteten. Mit Hülfe der Sonnenstrahlen und eines Nicol'schen Prismas fand der Letztere z. B. bei der Reflexion der Strahlen unter einem Winkel von 20° von der reflectirenden Fläche des in der Masse schwarzen Glases, wenn der Hauptschnitt des Nicols senkrecht auf der Reflexionsebene stand, die Ablenkung der Galvanometernadel 7,25; wenn der Nicol um 90°

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 276; Pogg. Annal. Erg. Bd. III, S. 429. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXXV, S. 575; Bd. LXXI, S. 1 bis 3 u. Bd. CI, S. 195 bis 199. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CIX, S. 595. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 160.

gedreht war 10,12°; daraus berechnet Knoblauch, dass die Differenz 2,87 polarisirt war, und giebt nun die Zahl der auf 100° polarisirten Strahlen zu $\frac{2,87}{10,12} \times 100 = 28,4$ an. So sind die folgenden Zahlen erhalten:

Winkel der Strahlen mit der Glasfläche	70°	65°	55°	50°	45°	40°
Menge der polarisirten Strahlen . . .	0,0	11,1	66,6	66,6	69,2	69,2
Winkel der Strahlen mit der Glasfläche	35°	30°	25°	20°	15°	10°
Menge der polarisirten Strahlen . . .	74,1	44,4	30,5	28,4	25,0	18,8

Das Polarisationsmaximum tritt also, wie für das Licht bei etwa 35° ein.

Auch ein Versuch mit einem Stahlspiegel wird mitgetheilt; hier war die Polarisation, in obigem Sinne genommen, überall nur gering, wie das bei der elliptischen Polarisation, welche das Licht durch Reflexion an einer Metallfläche erleidet, nicht anders zu erwarten war.

Die Beugungserscheinungen haben gezeigt, dass die strahlende Wärme eine Wellenbewegung sei, ähnlich der Wellenbewegung, welche in unserm Auge die Lichterscheinungen hervorbringt. Die Polarisation der strahlenden Wärme zeigt uns, dass diese Wellenbewegung wie die des Lichtes eine transversale sei d. h. die Schwingungen des Mittels, des Aethers, rechtwinklig auf der Richtung steht, nach welcher sich die Welle fortpflanzt.

Brechung der strahlenden Wärme. Dass die Wärmestrahlen, wie die Lichtstrahlen, beim Uebergange von einem Mittel in ein anderes gebrochen werden, war aus den Versuchen bekannt, welche in dem leuchtenden Spectrum der Sonnenstrahlen auch Wärme nachwiess; aber während Landriani, Rochon, Sennebier das Temperaturmaximum im Gelb des leuchtenden Spectrums fanden, fand es Bérard am Ende des Roths, Herschel, Englefield und Davy im dunkeln Raume dicht neben der Grenze des Roth. Seebeck und Wünsch zeigten, dass die Stelle dieses Maximums abhängig sei von der Substanz des gebrauchten Prismas, und Melloni hat darauf aufmerksam gemacht, dass nicht allein die Art dieser Substanz, sondern auch die Dicke derselben auf diese Stelle Einfluss habe. Als er bei einem Wasserprisma die Strahlen nahe an der Kante durchgehen liess, fand er bei Sonnenlicht das Wärmemaximum im Orange zur Seite des Roth; als aber die Sonnenstrahlen das Prisma nur an seiner Basis durchdrangen, war das Wärmemaximum in das Gelb zur Seite des Grün verschoben. Es erklärt sich dies durch die Absorption der Wärmestrahlen im Inneren der Substanz, welche die verschiedenen Strahlen der Lichtquelle in verschiedenem Maasse trifft, so dass bei einer dünnen Schicht eine andere Zusammensetzung von Strahlen austritt, als bei einer dickeren Schicht. Zugleich sieht man aus obigem Versuche, dass Wasser die weniger brechbaren rothen Strahlen bei gleicher Dicke in stärkerem Maasse absorbirt als die stärker brechbaren gelben.

Bei einem Steinsalzprisma und den Strahlen der Sonne fand Melloni das Maximum der Wärme im dunkeln Raume neben dem Roth, gleichgültig ob die Strahlen das Prisma in einer dünneren oder dickeren Schicht durchdrungen hatten. Daraus lässt sich schliessen, dass die relative Intensität der verschiedenen Wärmestrahlen, aus denen ein Bündel Sonnenstrahlen besteht, durch ein Steinsalzprisma nicht gestört

wird. Die neueren Untersuchungen über die Wärmevertheilung in dem Spectrum sind in dem Art. Spectrum Bd. VIII, S. 81 mitgetheilt.

Wie das Licht bei der Brechung polarisirt wird, so geschieht dies auch mit der strahlenden Wärme. Forbes hat dies zuerst 1835 beobachtet, indem er sich zweier Sätze Glimmerplatten bediente, von welchen der eine vor dem Thermoskope gedreht wurde; Melloni hat diese Beobachtungen bestätigt und erweitert; Knoblauch hat sich dabei der Glasplatten bedient [1]).

Wie das Licht, erleidet die strahlende Wärme in Krystallen, welche nicht dem regelmässigen Systeme angehören, eine doppelte Brechung, wobei ein Strahl in zwei zerlegt wird, welche rechtwinklig gegen einander polarisirt sind. Die Doppelbrechung in einem Kalkspathprisma hat schon Bérard 1812 nachgewiesen. Forbes und Melloni sind 1835 und 1837 auf indirectem Wege auf diese Doppelbrechung gekommen; Knoblauch hat dann 1847 die Doppelbrechung der strahlenden Wärme noch in der Weise nachgewiesen, wie man sie für das Licht gewöhnlich mit einem Kalkspathe zeigt [2]); und er hat auch auf die directeste Weise gezeigt, dass die beiden Bündel Wärmestrahlen, in welche eines durch Doppeltbrechung zerfällt, rechtwinklig gegen einander polarisirt sind, wie dies beim Lichte der Fall ist.

Polarisation der Wärmestrahlen durch Absorption in doppeltbrechenden Krystallen. In einer Turmalinplatte, welche der Axe des Krystalls parallel ist, wird bekanntlich das eintretende Licht in zwei auf einander rechtwinklig polarisirte Strahlen zerlegt, und der Strahl stärker absorbirt, dessen Polarisationsebene durch die Axe des Krystalls geht. Das austretende Licht ist dann mehr oder weniger rechtwinklig gegen die Axe des Krystalls polarisirt. Dass dasselbe für die strahlende Wärme gelte, hat zuerst Forbes 1836 gezeigt; bestätigt wurde die Erscheinung von Melloni und Knoblauch [3]).

Identität von Licht und strahlender Wärme. Ueberblickt man die Erscheinungen, welche die strahlende Wärme hervorbringt, so findet man überall den vollständigen Parallelismus zwischen diesen und den Erscheinungen des Lichtes. Wie man durch die Beugung des Lichtes gezwungen wird, dieses als die Wahrnehmung einer Wellenbewegung zu finden, wie die Polarisation des Lichtes diese Wellenbewegung näher als eine transversale definirt, so müssen wir auch die strahlende Wärme aus den analogen Erscheinungen als eine transversale Wellenbewegung auffassen. Verschieden können beide sein durch die Wellenlängen und durch das Mittel, welches beide Wellenbewegungen fortpflanzt. Dass in letzter Beziehung eine Verschiedenheit stattfinde, ist sehr wenig wahrscheinlich, da wir dazu den Weltraum und alle Körper neben dem Aether noch von einem zweiten Mittel erfüllt annehmen müssten. Ist aber nur ein solches die Strahlung fortpflanzendes Mittel vorhanden, so bleibt nur noch die verschiedene Wellenlänge neben der stärkeren Erschütterung, der grösseren Amplitude für die Verschiedenheiten des Lichtes und der strahlenden Wärme.

Wir haben bis jetzt drei Mittel erkannt, um die in Aether fortgepflanzte Strahlung wahrzunehmen; diese sind das Auge, die durch die Strahlung in einem Körper hervorgebrachte Erwärmung und die chemischen

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 170. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 1 u. 177. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXXIV, S. 177; Bd. LXXXV, S. 169 u. Bd. XCIII, S. 161.

Wirkungen, welche sie hervorbringt, und welche in der Daguerrotypie und in der Photographie so allgemein angewandt werden. Die beiden letzten haben gelehrt, dass die chemischen Wirkungen der Strahlung in ihrer Intensität durchaus nicht parallel gehen mit den Wirkungen derselben auf unser Auge. Das photographirte Spectrum der Sonnenstrahlen fängt erst im blauen Lichte an und geht weit unter die Wellenlänge hinunter, welche noch in dem Auge die Lichtempfindung, und zwar die des violetten Lichtes, hervorruft. Wir sehen also, dass die Intensität der chemischen Wirkung der Strahlung natürlich von der Intensität dieser Strahlung und aber wesentlich noch von der Wellenlänge abhängt. Dasselbe gilt vom Auge; die Intensität der Empfindung im Auge aller Strahlen, deren Wellenlänge kleiner als die der äussersten violetten ist, ist verschwindend klein, während die der gelben Strahlen, welche kaum mehr eine chemische Wirkung herbeiführen, am grössten zu sein scheint.

Die dritte Wirkung, welche man bei den Strahlen bemerkt, ist die Erwärmung der bestrahlten Körper, und speciell bei den Versuchen über die strahlende Wärme gewöhnlich des Kienrusses. Diese tritt ein bei Strahlen, deren Wellenlänge grösser ist als die des rothen Lichtes, und nimmt ab, wenn die Wellenlänge unter eine bestimmte Grenze gesunken ist. Ob die Beobachtungen, welche zeigen, dass Kienruss Wärmestrahlen aller Wärmequellen, und also Strahlen von allen Wellenlängen gleich stark absorbirt, weit genug geführt sind, um diesen Satz in obiger Allgemeinheit aufzustellen, ist zu bezweifeln. Ist er aber richtig, so geben die Messungen der Erwärmung, welche die verschiedenen Strahlen des durch ein Steinsalzprisma gebildeten Spectrums der Sonnenstrahlen hervorbingen, die Intensitäten dieser Sonnenstrahlen selbst, und wir können durch die Vergleichung dieser Intensitäten mit denen der Lichtempfindung und der chemischen Wirkung die Abhängigkeit dieser beiden von der Wellenlänge berechnen.

Einen directen Beweis für die Identität der Wärmestrahlen, der Licht- und der chemischen Strahlen würde die Vergleichung der Intensitäten der direct einfallenden Strahlen und etwa der zurückgeworfenen Strahlen bei homogenen Strahlen von einerlei Wellenlänge geben, wenn man diese Intensitäten einmal durch die erwärmende Wirkung der Strahlen, dann durch ihre Lichtwirkung, und dann durch ihre chemischen Wirkungen messen könnte. Das Verhältniss der Intensitäten müsste bei diesen drei Wirkungen dasselbe sein. Für die Wärme- und die Lichtwirkung ist oben (S. 435) eine solche Messung angegeben, wobei die Gleichheit des Verhältnisses vorhanden zu sein scheint. Die Strahlung giebt bei der Erwärmung eines Körpers ohne Zweifel ihre Bewegung an die gravitirenden Theile des Körpers, soweit sie absorbirt wird, ab. Dass dabei die in dem Körper entstehende Bewegung eine ganz andere sein wird als die des Aethers, versteht sich von selbst. *Hz.*

Wärme, thierische[1]).

Der lebende Thierkörper besitzt eine innerhalb ziemlich enger Grenzen schwankende, von jener der Um-

[1]) Literatur: Lavoisier, Phys. chem. Schrift. 1785, Bd. IV, S. 1. — Legallois, Mémoire sur la chaleur des animaux. Annal. de chim. et de phys. 1817, T. IV. — Dulong, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, 1841. — Despretz, ebendas. T XXLI, p. 337. — Vergl. ausserdem: Fick, Med. Physik 1856, S. 162.

gebung unabhängige Temperatur in allen Theilen, in welche arterielles Blut und durch dieses der in der Respiration aufgenommene Sauerstoff gelangen kann. Haare, Wolle, Federn besitzen keine eigenthümliche Temperatur. Die mittlere Temperatur des menschlichen Körpers beträgt beim Erwachsenen 37° bis 38° C., beim Kinde etwa 39° C.; die Eigenwärme der Vögel ist bedeutender als die des Menschen und der Säugethiere, jene der Amphibien und Fische bedeutend niedriger, aber immer höher als jene des umgebenden Mediums. Innerhalb sehr enger Grenzen aber bietet die Temperatur gewisse Schwankungen dar, die für die Deutung des Ursprungs der thierischen Wärme von grosser Bedeutung sind.

Da die Temperatur des lebenden Thieres von jener seiner Umgebung unabhängig ist und sich nahezu gleich bleibt, gleichgültig ob das Thier in der gemässigten Zone, am Aequator oder an den Polen lebt und trotzdem, dass es in kalten Klimaten Wärme abgeben muss, und zwar um so mehr, je kälter die Umgebung ist, — so muss sie von im Körper selbst liegenden Bedingungen abhängig sein. Nach dem Gesetze der Erhaltung der Kraft kann sie aber unmöglich dort primitiv erzeugt werden, sondern sie muss entweder die Folge einer in Wärme umgesetzten Bewegung, oder des Verschwindens von Spannkräften sein. Sieht man sich nun nach den im Leibe thätigen Kräften um, aus deren Umsetzung die thierische Wärme hervorgehen kann, so wird man ohne weiteres dahin geführt, als eine mögliche Quelle derselben die chemischen Vorgänge des Stoffwechsels zu betrachten. So lange das Leben währt, findet eine chemische Wechselwirkung zwischen den Bestandtheilen des Thierkörpers, den Elementen der zum Ersatze des Verlorenen aufgenommenen Nahrung und zwischen dem aufgenommenen Sauerstoff statt. Leben und damit Kraftentwickelung verlangt chemische Umsetzungen; Affinitätswirkungen insbesondere Oxydationsvorgänge, wie sie den Stoffwechsel vorwiegend charakterisirt, erzeugen aber wie bekannt Wärme, sie sind eine Wärmequelle.

Lavoisier war der Erste, welcher die thierische Wärme als Folgeerscheinung des Stoffwechsels aufzufassen versuchte, aber er fasste den Vorgang jedenfalls zu enge auf, indem er als alleinigen Heerd der Oxydation die Lungen und sonach die Respiration ansah. Seither haben alle Fortschritte in der Erkenntniss der stofflichen Seite des Lebensprocesses nur dazu beigetragen, die Ueberzeugung, dass in der That die chemischen Vorgänge als einzige Wärmequelle des Thierkörpers anzusehen sind, mehr und mehr zu stützen. Alle über diese Frage geführten Discussionen haben dargethan, dass keine andere Quelle für die thierische Wärme aufgefunden werden kann. Da sich mechanische Bewegung in Wärme umsetzen kann, so lag es nahe zu versuchen, die thierische Wärme aus der mechanischen Arbeit abzuleiten, welche der Thierkörper leistet. Allein bei näherer Ueberlegung zeigt es sich sofort, dass dieser Versuch einfach auf dieselbe Wärmequelle zurückführt. Alle in dem lebendigen Leibe vorgehenden mechanischen Wir-

— Gavarret, physique médicale 1854. — Ludwig, Lehrb. der Physiologie, 2. Aufl. Bd. II, S. 732. — Gorup-Besanez, Physiol. Chemie 1862, S. 725. — J. Liebig, Chem. Briefe, 4. Aufl. 1859. Bd. II, S. 8. — L. Nasse, Verbrennung und Athmen, 1849. — Helmholtz, Artikel: thierische Wärme in der Berl. med. Encyclopädie und J. Nasse im Handwörterbuch der Physik. Bd IV, S. 1. — Favre u. Silbermann, Annal. de chem. et de phys. [3.] T. XXXIV et XXXVI.

kungen, wodurch die Bewegung der Organe und ihrer Glieder vermittelt wird, sind begleitet und abhängig vom Stoffwechsel. Alle Bewegungsapparate schöpfen ihre Befähigung zur Erzeugung lebendiger Kraft aus derselben Quelle wie die Wärme, und in dem Maasse, in welchem sie mechanische Bewegungserscheinungen hervorbringen, muss die Befähigung der Materie zur Bildung freier Wärme abnehmen. Bei heftigen Muskelanstrengungen muss die Wärmeabgabe daher ein kleinerer Bruchtheil der als chemische Spannkraft aufgenommenen Kraft werden. Der Widerspruch dieses Satzes mit der täglichen Erfahrung, dass die thierische Wärme nach Muskelanstrengungen steigt, ist nur ein scheinbarer, denn es steigt damit auch die Zufuhr an Sauerstoff und der Verbrauch an Brennmaterial d. h. an Nahrungsmitteln, mit anderen Worten, es macht sich dabei das Bedürfniss geltend, den Wärmeverlust durch eine gesteigerte Production derselben zu decken. Muskelbewegungen, welche durch die eingeleitete Reibung Wärme erzeugen, können ferner nur entstehen durch eine Aufwendung derjenigen Kräfte, welche als Spannkräfte in den sich chemisch umsetzenden Atomgruppen enthalten waren, es entsteht demnach auch die Reibungswärme nur auf einem Umwege aus der latenten Wärme des Materials des Stoffwechsels, indem die letztere sich zuerst in eine Bewegung des Muskels, und diese wieder in eine solche des Blutes, der Gelenke u. s. w. umsetzt, welche durch die wärmeerzeugende Reibung zur Ruhe kommt. Zu keinem anderen Resultate führt der Versuch, die galvanischen Ströme, insofern sie im Thierkörper vorhanden sind, als Wärmeerzeuger zu betrachten, denn es fehlt uns jeder Anhaltspunkt dafür, diese Ströme selbst aus einer anderen als aus chemischer Quelle abzuleiten; dasselbe gilt von der Wärmeentwickelung der erregten Nerven u. s. f. Die Versuche endlich, aus denen Brodie und Chossat folgern wollten, dass die thierische Wärme lediglich unter dem Einflusse der Thätigkeit der Nervencentralorgane, unter dem des Hirns auf Rückenmark und mittelbar auf die Geflechte des Sympathicus stehe, beweisen dies in keiner Weise.

Der theoretischen Voraussetzung, die thierische Wärme sei von den chemischen Vorgängen des Stoffwechsels abzuleiten, entsprechen überdies alle bisher constatirten physiologischen Thatsachen. Von Wichtigkeit sind für die vorliegende Frage folgende: 1. Die täglichen Schwankungen der Wärmeintensität eines und desselben Thieres gehen denen der Athemgrösse und Kohlensäureausscheidung sowie auch der Harnstoffausscheidung parallel. 2. Bei längerem Hungern, welches den Gaswechsel in den Lungen sehr beträchtlich herabsetzt und überhaupt ein stetiges Sinken der Energie des Stoffwechsels zur Folge hat, nimmt auch die Körperwärme ab. 3. Die Wärme steht in einem bestimmten Verhältnisse zur Menge des absorbirten Sauerstoffs. Nach den Versuchen von Regnault und Reiset absorbirt ein Kilogr. Kaninchen in 1 Stunde 0,914 Grm. Sauerstoff, ein Kilogr. Huhn aber 1,186 Grm. Sauerstoff. Die mittlere Körperwärme des Kanninchens beträgt aber 38° C., jene des Huhns 43,9° C. Der höheren Temperatur des Huhns geht also ein lebhafterer Stoffwechsel parallel, da das höher temperirte Thier in der Zeiteinheit durch Abkühlung mehr Wärme verliert und folglich einen lebhafteren Stoffwechsel nöthig hat, um seine höhere Temperatur zu behaupten. Einen ähnlichen Zusammenhang der Intensität des Stoffwechsels und der Wärmebildung mit der Grösse und der Lebensweise verschiedener Thierspecies haben durch zahlreiche Unter-

suchungen Bergmann und Leuckart nachgewiesen. 4. Mit der höheren Eigenwärme der Vögel gegenüber jener der Säugethiere geht überall ein lebhafterer Gaswechsel und Stoffumsatz parallel. 5. Kinder und junge Thiere produciren auf die Einheit des Körpergewichts beinahe doppelt so viel Kohlensäure als Erwachsene, dem entsprechend ist auch ihre Eigenwärme eine höhere. 6. An allen Stellen des Körpers, in welche Blut gelangt, wird Wärme erzeugt, da überall der Sauerstoff in Berührung mit oxydablen Substanzen kommt; in den Capillaren des grossen Kreislaufs aber, welche die functionirenden Organe durchziehen, wird die wärmeerzeugende Thätigkeit eine lebhaftere sein, da der Sauerstoff des Blutes hier vorzugsweise die durch die Function der Organe schon chemisch afficirten und zur Oxydation besonders disponirten Stoffe antrifft. Hiermit stimmt die Erfahrung vollkommen überein; da wo die lebhaftesten chemischen Processe vor sich gehen, scheinen auch die Hauptheerde der thierischen Wärme zu liegen. So ist die Temperatur in den Speicheldrüsen zur Zeit ihrer Secretion eine höhere, das Blut der *Vena cava ascendens*, welches aus den grossen Unterleibsdrüsen, wo ein lebhafter Stoffwechsel stattfindet, kommt, ist immer noch wärmer wie das der Arterien, trotzdem dass sich in jener Vene neben dem aus den Baucheingeweiden stammenden Blute auch noch das aus den kälteren unteren Extremitäten zurückkehrende sammelt, u. s. f. 7. Das gesteigerte Nahrungsbedürfniss bei in der kalten Zone lebenden Thieren und Menschen steht im Zusammenhange mit der Nothwendigkeit, den durch die stärkere Abkühlung erfolgenden Wärmeverlust durch eine gesteigerte Zufuhr zu decken. Mit dem Wärmeverlust durch Abkühlung steigt nämlich die Menge des eingeathmeten Sauerstoffs, es müssen daher die zur Verbindung mit diesem Sauerstoff nöthigen Mengen von Kohlenstoff und Wasserstoff in einem proportionalen Verhältnisse zunehmen, es muss Brennmaterial herbeigeschafft werden. Abkühlung des Körpers bedingt sonach ein gewisses Maass von Speise, wir decken den Wärmeverlust durch Einleitung eines lebhafteren Stoffwechsels, wir erzeugen Wärme durch Stoffwechsel.

Ein streng wissenschaftlicher Beweis dafür, dass die thierische Wärme das Product des Stoffwechsels sei, wäre auf dem Wege des Experiments und Calcüls allerdings erst dann geliefert, wenn es gelänge, nachzuweisen, dass die in der Zeiteinheit producirte Wärmemenge mit derjenigen übereinstimmt, welche durch die in derselben Zeiteinheit stattgefundenen chemischen Umsetzungen theoretisch geliefert werden konnte, oder was auf dasselbe hinausläuft, wenn bewiesen werden könnte, dass die bei den chemischen Processen im Organismus verlorene Spannkraft genau dieselbe Kraftgrösse ist, wie die gesammten Kraftausgaben des Organismus, oder die von ihm ausgegebene Wärme vermehrt um die von ihm verrichtete Arbeit. Versuche in dieser Richtung sind mehrfach angestellt, ohne das Problem völlig zu lösen.

Dulong und Despretz verglichen die von einem Thiere in der Zeiteinheit gelieferte Wärmemenge mit derjenigen, welche aus der Verbindung des absorbirten Sauerstoffs mit dem Kohlen- und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser hervorgehen konnte. Sie gingen dabei zunächst von der Voraussetzung aus, dass die gesammte von einem Thiere innerhalb einer gegebenen Zeit gelieferte Wärmemenge das Product der Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs sei, und die Vergleichsgrösse für die von dem Thiere factisch gelieferte Wärme-

menge suchten sie in der Summe der Wärmeeinheiten, welche durch die Verbrennung des freien Kohlenstoffs und des freien Wasserstoffs gebildet werden, und die zuerst von Lavoisier später von Favre und Silbermann bestimmt wurden.

Damit waren aber mehrere hypothetische Voraussetzungen gegeben. Man setzte voraus, dass die in den organischen Verbindungen der Nahrungsmittel enthaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome gerade so viel Wärme im thierischen Verbrennungsprocess entwickeln, als wären sie im freien Zustande verbrannt. Man nahm ferner an, dass alle gebildete Kohlensäure sich in der Athmungsluft wiederfinde, und dass, da der absorbirte Sauerstoff endgültig nur zur Kohlensäure- und Wasserbildung verwendet werde, man den zur Wasserbildung verwendeten Theil des absorbirten Sauerstoffs finden müsse, wenn man den in der ausgeathmeten Kohlensäure enthaltenen Sauerstoff von dem ganzen verschwundenen Sauerstoff abziehe; man fügte endlich zu dieser Unterstellung noch den weiteren Zusatz, dass der Sauerstoff, welcher in den organischen Verbindungen bereits als Bestandtheil enthalten ist, so angesehen werden müsse, als habe er einen ihm entsprechenden Wasserstoffantheil der Verbindung bereits zu Wasser verbrannt. Endlich ergab sich als weitere Voraussetzung nach allem diesen von selbst, dass die Zahl der Wärmeeinheiten, welche die Gewichtseinheit eines Atoms oder einer Atomgruppe beim Uebergange aus einer niederen in eine höhere Oxydationsstufe entwickelt, gänzlich unabhängig sei von der Art und Zahl der Mittelstufen, welche zwischen den beiden Endgliedern gelegen sind. 1 Grm. Stearinsäure z. B. gebe, wenn sie durch Sauerstoff endgültig zu Kohlensäure verbrannt wird, immer dieselbe Wärmemenge, gleichgültig, ob die Verbrennung in einem Acte oder in der Art geschieht, dass sich noch mancherlei Zwischenproducte einschieben.

Das Resultat der Versuche von Dulong und Despretz war, wenn man die von ihnen erhaltenen nach den von Favre und Silbermann später richtiger bestimmten Zahlen für die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs umrechnet, dass etwa $^{19}/_{20}$ der wirklich gefundenen Wärme von der thierischen Verbrennung herrühre. Es kann heute nicht mehr überraschen, dass auf dem von Dulong und Despretz eingeschlagenen Wege die Frage nicht endgültig gelöst wurde, wo wir einige ihrer Voraussetzungen als factisch unrichtig erkannt haben, und zwar unrichtig fast durchgehends nach einer Seite hin, welche eine Unterschätzung der gelieferten Wärme zur Folge haben musste. Man sieht sogleich, dass Dulong und Despretz ihr ganzes Verfahren, durch welches sie die vom Thiere gelieferte Gesammtwärme berechnen wollen, auf die Annahme begründen, dass dieselbe nur von der Verbrennung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs durch den eingeathmeten Sauerstoff geliefert und dass sämmtliche Kohlensäure durch Lungen und Haut ausgeschieden werde; aber wenn wir hier auch davon absehen wollen, dass letztere Annahme nicht mehr als völlig richtig angesehen werden kann, seitdem Planer nachwies, dass auch mit dem Harn diffundirbare Kohlensäure, wenn auch in geringer Menge austritt, — so ist doch diese Grundlage einfach durch den Umstand erschüttert, dass wie Regnault und Reiset, und vor kurzem noch Pettenkofer und Voit gefunden haben, die ausgeathmete Kohlensäure zuweilen mehr beträgt, als dem absorbirten Sauerstoff entspricht. Da nun Dulong und Des-

pretz das gebildete Wasser dadurch finden, dass sie denjenigen Theil des absorbirten Sauerstoffs, der nicht in der ausgeschiedenen Kohlensäure enthalten ist, an Wasserstoff treten lassen, so wird in einem solchen Falle die Berechnung in doppelter Weise im Stiche lassen. Noch folgenreicher aber ist der Irrthum, der darin liegt, dass Dulong und Despretz annahmen, die Albuminate und Albuminoide trügen durch ihre Umsetzung im Lebensprocesse zur Entwickelung der thierischen Wärme nur insofern bei, als sich von ihnen Kohlensäure und Wasser abspaltet. Es kann nicht bezweifelt werden, dass ein erwachsenes Thier, welches vollständig ernährt wird, die ganze Masse der in seinen Nahrungsmitteln enthaltenen ternären aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehenden Stoffe geradeauf zu Kohlensäure und Wasser verbrennt, allein die stickstoffhaltigen Nahrungs- und Körperbestandtheile erleiden nur zum Theil eine vollständige Verbrennung, zum anderen Theil werden sie in der Form weniger complexer und sauerstoffreicherer aber immer noch quaternärer Verbindungen als Harnstoff, Harnsäure u. s. w. ausgeschieden. Es ist nun aber in keiner Weise begründet anzunehmen, dass bei der Ueberführung der Albuminate in Harnstoff, eine Verbindung, welche als eine viel stabilere angesehen werden muss, und in welcher die Elemente in viel innigerer Berührung gedacht werden müssen als in Albumin oder Leim, nicht ein Verlust an Spannkräften stattfinden sollte; vielmehr ist es wahrscheinlich, dass dieser Vorgang von einer Wärmeentwickelung begleitet sein wird, wozu nachher noch die Wärme kommt, welche beim Verbrennen des übrig bleibenden Kohlenstoffs und Wasserstoffs frei wird. Nur dieser letztere Antheil aber tritt in den Zahlen von Dulong und Despretz als Summand auf. Diese Bedenken gewinnen an Gewicht, wenn man berücksichtigt, dass der Harnstoff das Amid der Kohlensäure, dass er also gewissermaassen an Stickstoff gebundene Kohlensäure ist; er enthält also selbst schon verbrannten Kohlenstoff. Diese Betrachtungen finden in den Experimenten von Dulong und Despretz eine auffallende Bestätigung. Wenn man die Berechnung der thierischen Wärme wie Sie nur auf diejenigen Verbrennungsproducte gründet, die im Respirationsprocess zum Vorschein kommen, so wird man von der Gesammtwärme den Theil zu gering anschlagen, der vom Umsatze der Albuminate herrührt. Ein fleischfressendes Thier führt nun verhältnissmässig mehr solcher Stoffe mit seinen Nahrungsmitteln ein, wie ein Pflanzenfresser, und man wird also bei einem Fleischfresser nach der Dulong'schen Berechnungsweise die gesammte aus chemischen Processen abgeleitete Wärme um einen grösseren Bruchtheil unterschätzen, als bei einem Pflanzenfresser. Dies ergeben auch in der That die von Dulong und Despretz erhaltenen Zahlen. Ein weiterer gewichtiger Einwand gegen die angewandte Methode erwächst aus dem Umstande, dass dabei von der Voraussetzung ausgegangen wird, dass der Sauerstoff, welcher in den organischen Verbindungen als Bestandtheil bereits enthalten ist, so angesehen werden müsse, als habe er einen ihm entsprechenden Wasserstoffantheil bereits verbrannt, so dass also beim Zucker, ebenso aber auch bei anderen Kohlehydraten nur der Kohlenstoff bei der Berechnung der Verbrennungswärme in Betracht käme. Dies muss aber schon *a priori* ebensowohl vom chemischen als auch vom physikalischen Standpunkte aus bezweifelt werden, denn keine einzig chemische Thatsache berechtigt uns dazu, in Kohlehydraten, wie

freilich ihr Name erwarten liesse, den Wasserstoff und Sauerstoff bereits zu Wasser vereinigt, oder was dasselbe ist verbrannt vorauszusetzen, noch viel weniger aber kann dies für jene Verbindungen gelten, die Sauerstoff und Wasserstoff nicht im Verhältniss des Wassers enthalten, denn dann wären diese Verbindungen Hydrate von Kohlenwasserstoffen, während doch nur in sehr seltenen Fällen eine derartige Ansicht über ihre Molecularconstitution berechtigt ist. Fassen wir zu weiterer Erläuterung dieser Verhältnisse zunächst ein Kohlehydrat ins Auge, so ist es mehr als wahrscheinlich, dass in dem Molecül desselben Sauerstoff- und Wasserstoffatome einander noch nicht so nahe sind, wie in einem wirklichen Wassermolecül. Verhält es sich aber so, so muss bei der Verbrennung durch die weitere Annäherung dieser in dem brennenden Molecül schon enthaltenen Atome, indem sie nun wirklich zu Wasser zusammentreten, eine erste Verminderung der Spannkraftssumme und folglich Freiwerden von Wärme stattfinden, wenn auch nicht in demselben Betrage, wie wenn ein freies Wasserstoffatom mit einem freien Sauerstoffatom zu Wasser zusammentritt. In demselben Processe aber trennen sich nun die Kohlenstoffatome von den Wasserstoff- und Sauerstoffatomen, was der Theorie zufolge von einem Verschwinden von Wärme begleitet sein muss; weiterhin aber kommen zu den Kohlenstoffatomen Sauerstoffatome aus dem absorbirten Sauerstoff und treten zu Kohlensäure zusammen, was nun wahrscheinlich einer ebenso grossen Verminderung der Spannkraftssumme entspricht, wie wenn ebenso viele freie Kohlenstoffatome verbrannt wären. Die gesuchte Gesammtänderung der Spannkräfte bei der Verbrennung eines Kohlehydrats ist demnach die algebraische Summe von drei Summanden, zwei davon mit negativem Vorzeichen entsprechen einer Verminderung der Spannkraftssumme, und hiervon ist nur die eine nämlich die Verbrennungswärme einer gegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen als bekannt anzusehen, während die andere: die bei dem wirklichen Zusammentreten des Wasserstoffs und Sauerstoffs frei werdende Wärme, ihrem Werthe nach unbekannt ist; — der dritte Summand mit positivem Vorzeichen, einer Spannkraftsvermehrung bei der Trennung des Kohlenstoffs vom Wasserstoff und Sauerstoff entsprechend, ist ebenfalls unbekannt, und nur wenn die entgegengesetzten Vorzeichen in ihrem Werthe sich gerade aufheben würden, würde das Gesammtresultat dasselbe sein, wie wenn wirklich der Kohlenstoff allein Wärme geliefert hätte. Dass aber dies in der Regel nicht der Fall ist, ergiebt sich aus folgender Betrachtung. Bei der Verbrennung von 1 Grm. Traubenzucker müsste nach dem Dulong'schen Principe nur so viel Wärme frei werden, als sich bei der Verbrennung von seinem Kohlenstoff bildet, daher 2973 Wärmeeinheiten. Lässt man aber 1 Grm. Traubenzucker gähren, so wird schon eine beträchtliche Wärmequantität frei, indem ein Theil seines Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Kohlensäure zusammentritt und es entstehen 0,455 Grm. Alkohol; diese aber nun für sich verbrannt, liefern nach Favre und Silbermann allein schon 3268 Wärmeeinheiten. Diese letzteren müssen aber jedenfalls schon in dem Gramm Zucker vorhanden gewesen sein, und es folgt daraus, dass bei Zucker das berechnete Resultat weit unter dem beobachteten bleiben muss.

Die Experimentaluntersuchungen von Favre und Silbermann haben überdies ergeben, dass die Verbrennungswärme, welche einfache Atome oder Atomgruppen von einer und derselben chemischen Zusam-

mensetzung liefern, von der Molecularconstitution desselben abhängig ist. So geben die verschiedenen allotropischen Modificationen des Kohlenstoffs, so geben isomere und polymere Verbindungen ganz ungleiche Wärmemengen bei ihrer Verbrennung und es kann die Summe der Wärmeeinheiten, welche bei der Verbrennung eines Atomcomplexes frei werden, nicht abgeleitet werden aus der bekannten Wärmemenge, welche die in dem Atomcomplexe enthaltenen Kohlenstoff- und Wasserstoffatome für sich geben würden, wenn sie im freiem Zustande verbrannt wären. Es ist klar, dass hierdurch die oben gegebenen theoretischen Voraussetzungen ihre volle Bestätigung finden, und dass es die erste Bedingung wäre, die bei der Verbrennung der zum Aufbau des Thierkörpers verwendeten organischen Verbindungen frei werdenden Wärmeeinheiten direct zu bestimmen; dies ist aber nur für sehr wenige Stoffe von Favre und Silbermann geschehen. Beispielsweise führen wir nur an, dass nach der Dulong'schen Hypothese 1 Grm. Stearinsäure 9905 Wärmeeinheiten geben müsste, während sie nur 9716,5 Wärmeeinheiten wirklich liefert.

Nach allen diesen Erörterungen werden wir wohl Regnault beipflichten dürfen, der ebenfalls nicht bezweifelt, dass die thierische Wärme gänzlich durch die chemischen Vorgänge im Organismus hervorgerufen werde, wohl aber, ob es bei der verwickelten Natur der Erscheinungen und bei der Menge unbekannter Grössen je gelingen werde, dieselben dem Calcül unterwerfen zu können. *G.-B.*

Wärmeäquivalent s. S. 368.

Wärmecapacität s. S. 328 u. 338.

Wärmeeinheit s. S. 447.

Wärmefarbe s. S. 433.

Wärmeentwickelungs-Aequivalente s. S. 469.

Wärmeleiter s. S. 329 u. folgd.

Wärmematerie s. S. 364.

Wärmemesser syn. **Thermometer** (s. Bd. VIII, S. 705).

Wärmequelle s. S. 355 u. folgd.

Wärmestoff s. S. 364.

Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen. Gleiche Gewichtsmengen verschiedener Substanzen enthalten bei derselben Temperatur im Allgemeinen ungleiche Mengen Wärme in sich. Diese Wärmemengen können verschieden sein für eine und dieselbe Substanz, die Identität vom chemischen Standpunkt aus beurtheilt; sie sind auch verschieden für dieselben Substanzen, je nachdem dieselben sich im freien Zustand oder aber in chemischer Verbindung befinden. Wärmewirkungen — Freiwerden von Wärme unter Temperaturerhöhung oder Gebundenwerden von Wärme unter Temperaturerniedrigung — finden allgemein statt bei der Umwandlung Einer Modification zu einer anderen und bei allen chemischen Vorgängen, die auf Verbindung oder Zersetzung beruhen.

Die Wärmewirkungen bei der Umwandlung Einer Modification eines Körpers in eine andere gehören streng genommen nicht zu denen, die als Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen bezeichnet werden. Aber ein gewisser Zusammenhang findet statt; bei der Betrachtung der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen ist darauf, dass die verschiedenen Modificationen derselben Substanz bei der nämlichen Temperatur ungleiche Mengen Wärme in sich enthalten, Rücksicht zu nehmen. Es mag deshalb, was die Erkenntniss des letzteren Gegenstandes betrifft, hier zunächst in Erinnerung gebracht werden.

Bei dem Uebergang eines Körpers aus dem amorphen in den krystallinischen Zustand zeigt sich häufig Wärmeentwickelung. Dieselbe ist weniger wahrnehmbar, wenn der Uebergang nur sehr allmälig erfolgt und die bei der Umwandlung frei werdende Wärme in dem Maasse, wie sie frei wird, sich weiter verbreitet; sie kann aber wahrnehmbar gemacht werden dadurch, dass die Umwandlung durch begünstigende Umstände — angemessene Temperaturerhöhung z. B. oder Vergrösserung der Oberfläche, von welcher aus die Umwandlung vor sich geht — auf einen kürzeren Zeitraum zusammengedrängt wird. Amorpher Schwefel wird bei 93°C. rasch zu krystallinischem umgewandelt und die Temperatur des Schwefels erhöht sich dabei bis auf 110°C.; amorphes Selen wird bei etwa 100°C. rasch krystallinisch und ein davon umgebenes Thermometer steigt dabei auf 210° bis 215°C.; amorpher Zucker nach dem Schmelzen während er noch zähe ist zu feinen Fäden ausgezogen, wird jetzt rasch krystallinisch, und hierbei ist Temperaturerhöhung von 38° bis auf 80°C. beobachtet. — Auch bei dem Uebergang eines Körpers aus dem einen krystallinischen Zustand in einen anderen wesentlich von dem ersteren verschiedenen (bei dem Uebergang Einer Modification einer dimorphen Substanz in die andere) findet Wärmewirkung statt, die sich auch wieder deutlich zeigen kann, wenn der Uebergang beschleunigt wird. Wird rhombisches (gelbes) Jodquecksilber in etwas grösserer Menge rasch durch Umrühren und Drücken in die quadratische (rothe) Modification übergeführt, so steigt ein von ihm umgebenes Thermometer um mehrere Grade; bei dem Uebergang des (durch Krystallisation aus dem geschmolzenen Zustand erhaltenen) monoklinometrischen Schwefels in den rhombischen — welcher Uebergang durch Zusammenbringen des Schwefels mit einer gesättigten Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff sehr rasch bewirkt werden kann — wird so viel Wärme frei, dass sie die Temperatur der angewendeten Menge Schwefel um 12°C. erhöhen kann. — Für solche Wärmewirkungen, bezüglich deren aus der grossen Zahl bekannter Beispiele hier nur an wenige erinnert wurde, bietet sich zur Erklärung oder als allgemeinerer Ausdruck am Einfachsten die Annahme, dass derselbe Körper, auch für denselben Aggregatzustand, je nach der Modification, in welcher er existirt, ungleiche Mengen Wärme in sich enthalten kann[1]). Die vorgenannten Beispiele erläutern dies für verschiedene Modificationen eines und desselben Körpers für den festen Zustand. Einzelne Thatsachen, welche weiter unten zu besprechen sind, deuten darauf hin, dass einzelne Körper selbst in den verschiedenen Modificationen, welche sie im

[1]) Vergl. Graham in Poggend. Annal. Bd. XLVIII, S. 344; Kopp in dessen theoretischer Chemie (Braunschweig 1863), S. 130.

gasförmigen Zustande zeigen können, ungleiche Mengen Wärme in sich gebunden enthalten.

Sehr viel beträchtlicher, als die bei dem Uebergang eines Körpers aus einer Modification in eine andere stattfindenden, sind häufig die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen, die auf Verbindung oder Zersetzung beruhen. Versuche, diese Wärmewirkungen quantitativ zu bestimmen, wurden schon gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts gemacht. Welche Schwierigkeiten für eine genauere Erkenntniss dieses Gegenstandes zu überwinden sind, ist erst bei umfassenderer Untersuchung desselben erkannt worden. Die Zahl der Forscher, die sich mit ihm beschäftigten, und die der im Folgenden zu citirenden wichtigeren Abhandlungen ist eine sehr grosse; aber die Resultate selbst ergaben bis in die neuere Zeit oft wenig Uebereinstimmung und jetzt noch bieten sie in mehrfacher Beziehung Unsicherheit. Letzteres namentlich in der Beziehung, dass die Wärmewirkung bei gewissen chemischen Vorgängen als ein Ganzes bestimmt wird, während sie sich in Wirklichkeit aus mehreren Theilen zusammensetzt, deren gesonderte Kenntniss nöthig wäre, klarere Einsicht in die auf dem chemischen Vorgang beruhende Wärmewirkung gewinnen zu lassen. Wo bei chemischer Verbindung oder Zersetzung Aenderungen des Aggregatzustandes statthaben, finden ohne Zweifel auch auf diesen Aenderungen beruhende Wärmewirkungen statt: Gebundenwerden von Wärme bei dem Uebergang eines Körpers aus dem starren Zustand in den tropfbar-flüssigen oder aus dem starren oder tropfbar-flüssigen in den elastisch-flüssigen Zustand, und Freiwerden von Wärme in den umgekehrten Fällen. Für die chemischen Vorgänge, bei welchen Aenderungen des Aggregatzustandes statthaben, ist noch nicht ermittelt, welcher Theil der in einem solchen Falle unmittelbar beobachteten Wärmewirkung lediglich auf Rechnung des chemischen Vorganges und welcher auf Rechnung der Aenderungen des Aggregatzustandes komme.

Die Wärmewirkung bei chemischen Vorgängen drückt man in der Weise aus, dass man angiebt, wieviele Gewichtseinheiten oder Gewichtstheile (Gramm z. B.) Wasser von mittlerer Temperatur[1]) durch die Wärme, welche bei einer gewissen chemischen Veränderung einer in denselben Gewichtseinheiten oder Gewichtstheilen angegebenen Menge einer Substanz frei oder gebunden wird, um 1° C. erwärmt oder abgekühlt werden. Diejenige Menge Wärme, welche 1 Gewichtseinheit (1 Gramm z. B.) Wasser um 1° C. erwärmt, wird als Wärmeeinheit (*Calorie*) bezeichnet.

Die Bestimmung der Wärmewirkungen bei Verbrennungen wurde am Frühesten versucht, und lange Zeit beschränkte man sich bezüglich der Forschung über die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen fast ganz auf die Ermittelung der bei Verbrennun-

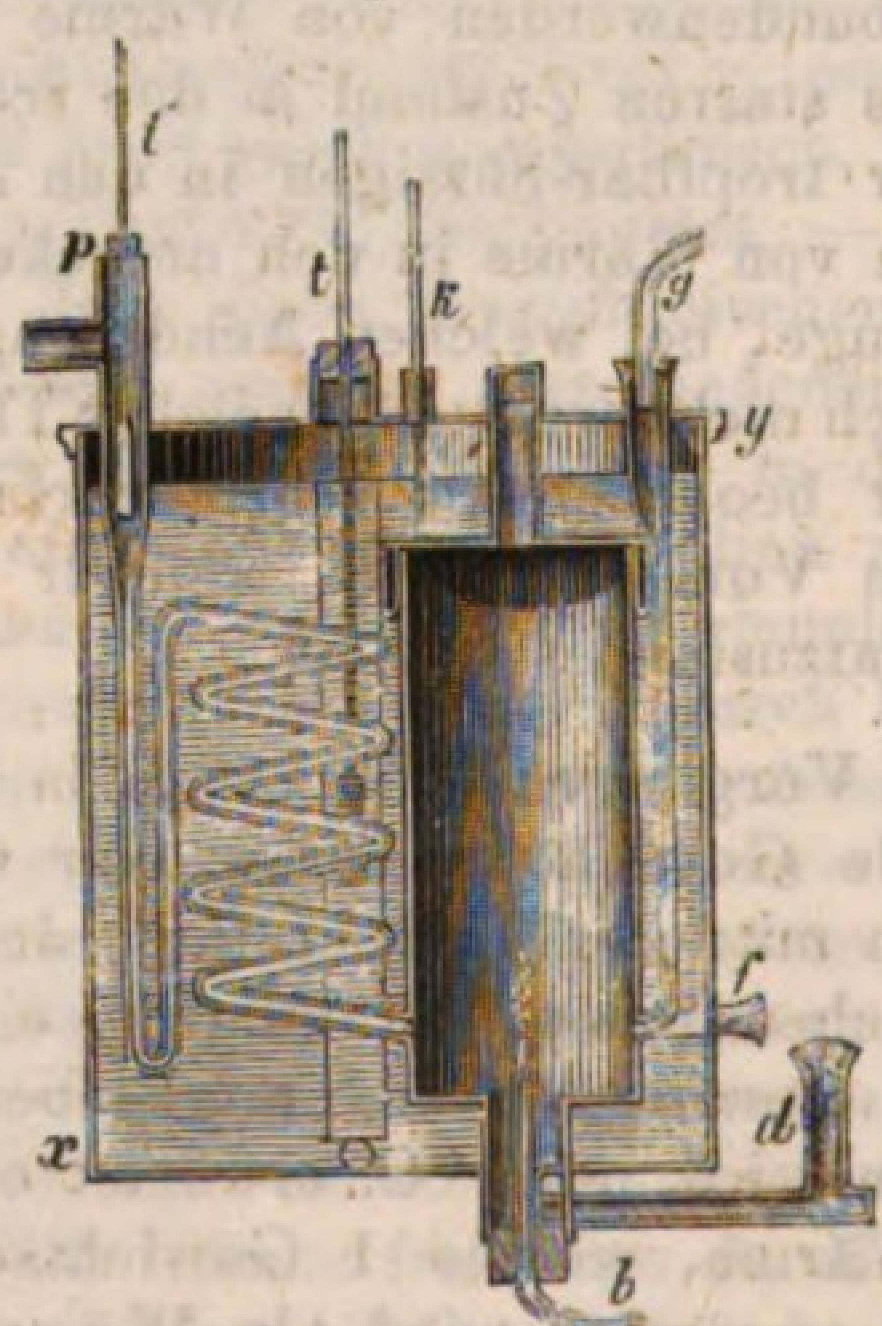
[1]) Streng genommen ist nämlich die Menge Wärme, welche 1 Gewichtseinheit Wasser zur Erwärmung um 1° nöthig hat, je nach der verschiedenen Temperatur, die das Wasser bereits besitzt, etwas verschieden. Vgl. bei Wärme, specifische fester und flüssiger Körper S. 379.

In England bedeutet eine Wärmeeinheit die Zunahme der Temperatur um 1° F. s. S. 363 Note.

gen frei werdenden Wärme. Die (von 1780 etwa an unternommenen) ersten Versuche von Lavoisier und Laplace, dann die von Crawford, später die von Rumford und von Dalton ausgeführten gaben noch wenig zuverlässige Resultate. Bezüglich der zuerst angewendeten Methoden, die Wärmeeffecte bei Verbrennungen zu bestimmen, mag hier nur die Anwendung des Lavoisier und Laplace'schen Eiscalorimeters (vgl. Calorimeter in Bd. II der zweiten Auflage, Abtheil. 2, S. 685 f.) und des Rumford'schen Wassercalorimeters (daselbst S. 687 ff.) erwähnt werden. Ein dem Rumford'schen ähnliches Verfahren wendete Despretz (um 1824 und 1828)[1]) zu der Bestimmung der Wärme an, welche bei der Verbrennung verschiedener Körper frei wird.

Solche Bestimmungen in der Weise, wie sie jetzt als die zweckmässigste zur möglichsten Vermeidung von Wärmeverlusten anerkannt wird, hat zuerst Dulong ausgeführt. Es war ihm nicht vergönnt, diese Untersuchung noch zum Abschluss zu bringen; aber nach seinem Tode ist (1838) das von ihm angewendete Verfahren sowie eine Reihe von ihm erhaltener Resultate veröffentlicht worden[2]). Sein Untersuchungsverfahren beruhte darauf, die Verbrennungen innerhalb eines Wassercalorimeters vor sich gehen zu lassen. Der Apparat, dessen er sich bediente, hatte im Wesentlichen die in Fig. 6 dargestellte Einrichtung. Der Verbrennungsraum *a* war eine von dünnem Kupferblech gebildete, 25 Centimeter hohe, 10 Centimeter lange und 7,5 Centimeter breite rechteckige Kammer, die sich ringsum von Wasser umgeben in einem 11 Liter Wasser fassenden Gefässe befand. Durch den Boden des Verbrennungsraumes ragte in denselben eine mit feiner Spitze versehene Röhre *b*, durch welche die zu verbrennenden Gase zuströmten. Das zur Verbrennung nöthige Sauerstoffgas strömte entweder durch die Röhre *g* oder durch *d* zu. Flüssige Brennstoffe waren in einer durch einen Stopfen verschlossenen Glasröhre enthalten; ein feiner Docht war in die Flüssigkeit eingetaucht. Wie die Gase und Flüssigkeiten entzündet wurden, weiss man nicht. Die festen Brennstoffe wurden in verschiedener Weise zur Verbrennung gebracht: Eisen wurde zu einer Spirale aufgewickelt, andere Metalle wurden in pulverförmigem Zustand in eine Kapsel von Kupfer oder Platin gebracht, und um das Zusammenbacken zu verhindern, wurden sie mit einer hier indifferenten Substanz gemischt; die Entzündung der Metalle wurde mittelst eines Stückchens Zunder bewirkt. Die Kohle wurde in Form eines Kegels angewendet, dessen Spitze an einer Weingeistlampe angezündet wurde, und dann

Fig. 6.



1) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXVI, p. 343; ferner daselbst T. XXXVII, p. 180 u. 182, auch Poggend. Annal. Bd. XII, S. 519 u. 520.

2) Compt. rend. T. VII, p. 871; auch Poggend. Annal. Bd. XLV, S. 461.

rasch in den Verbrennungsraum gebracht. Ein durch eine Glasplatte verschlossenes Fenster *f* erlaubte zu sehen, was während des Versuches im Apparat vorging. Die durch die Verbrennung gebildeten Gase entwichen durch ein Schlangenrohr, an dessen Ende sich eine Erweiterung zur Aufnahme eines Thermometers *t'* befand. Die Gase traten, nachdem sie ihre Wärme abgegeben hatten, durch das Seitenrohr *p* in ein Gasometer. Zwei symmetrisch vertheilte Thermometer gaben die Temperatur des Apparates an. Das Wasser wurde durch einen an der Stange *k* befestigten Rührer in Bewegung gehalten, so dass es überall dieselbe Temperatur annahm.

Nach diesem Princip: Verbrennung einer bekannten Menge einer verbrennlichen Substanz innerhalb einer bekannten Menge Wasser und Beobachtung der Temperaturerhöhung des letzteren, sind, doch mit mannigfachen Abänderungen in den Einzelheiten des Apparates, alle neueren directen Bestimmungen von Verbrennungswärmen ausgeführt worden. Durch die bei einem derartigen Versuche frei werdende Wärme wird indessen nicht allein das in dem sogenannten Calorimeter enthaltene Wasser um eine Anzahl Grade erwärmt, sondern auch die Substanz des das Wasser enthaltenden Gefässes und was noch in das Wasser an Metallen, an Glas und Quecksilber (in den Thermometern) u. a. eingetaucht ist. Für alle diese Substanzen wird der sogenannte Wasserwerth ermittelt, d. h. welchem Gewicht Wasser sie bezüglich der zu ihrer Erwärmung um 1° nöthigen Wärmemenge entsprechen; entweder durch Rechnung, wenn das Gewicht jeder dieser Substanzen und ihre specifische Wärme bekannt ist (vgl. bei Wärme, specifische fester und flüssiger Körper, S. 391 f.), oder durch directe Bestimmungen. Die Menge des vorhandenen Wassers nebst dem es umschliessenden Gefässe und allem Eingetauchten, nach Reduction der letzteren Massen auf ihren Wasserwerth, giebt das Gewicht des Wassers, das bei einem Versuche durch die Verbrennung einer zu bestimmenden Menge eines Körpers eine gewisse Temperaturerhöhung erfährt; hieraus lässt sich ableiten, wieviel Gewichtseinheiten Wasser durch die Verbrennung von 1 Gewichtseinheit des Körpers eine Temperaturerhöhung um 1° erführen.

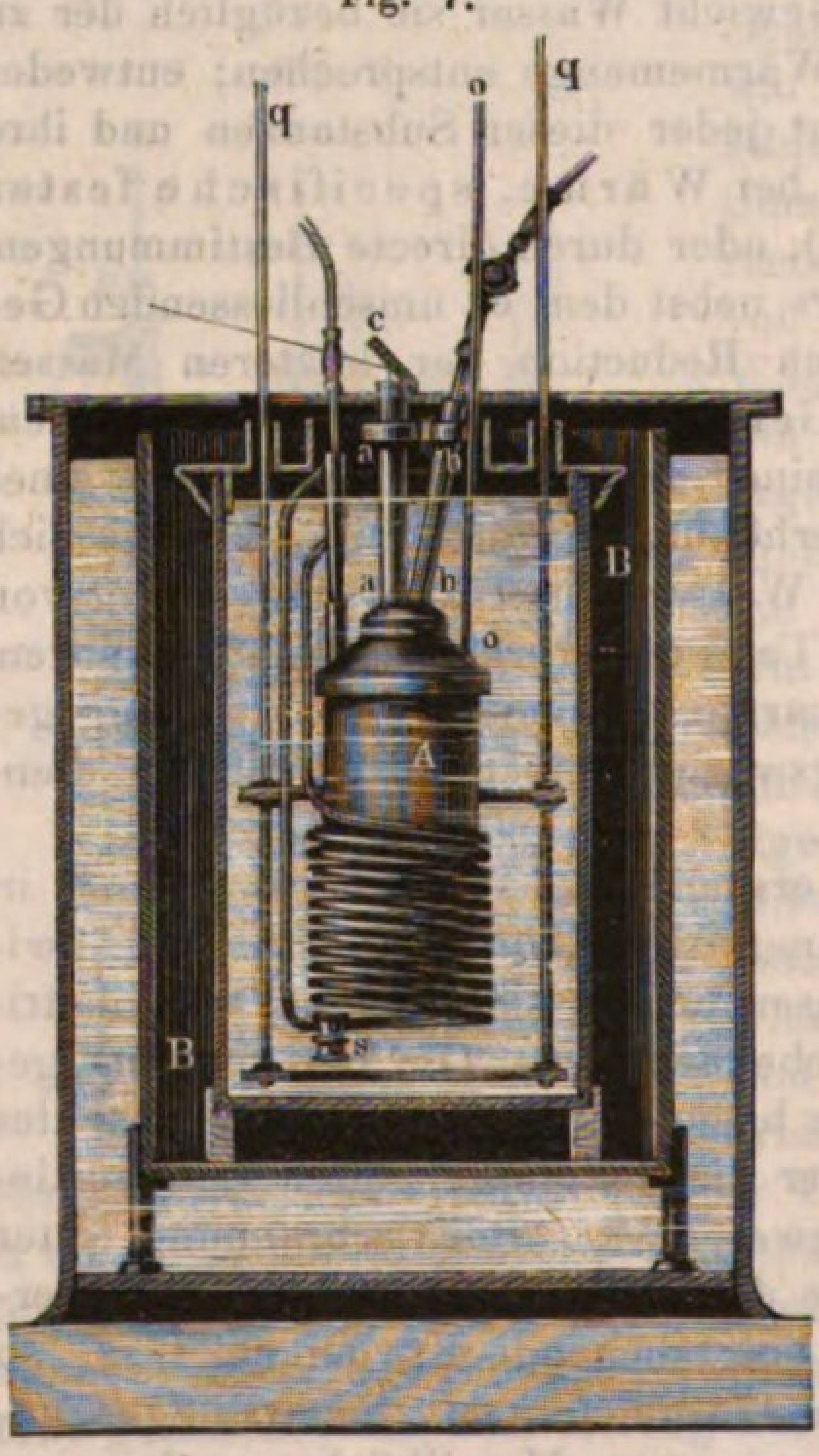
Es mögen hier einige der Apparate, welche zu der Erlangung genauerer Kenntniss der Verbrennungswärme verschiedener Körper dienten, kurz beschrieben werden.

Grassi[1]) liess bei seinen Versuchen den brennbaren Körper in einer von einer zweiten umschlossenen Metallbüchse verbrennen; zwischen den Wandungen beider Büchsen befand sich Wasser von niedrigerer Temperatur, als die der umgebenden Luft. Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrom und wurde beendet, wenn die Temperatur des Wassers um eben so viel Grade über die der umgebenden Luft gestiegen war, als sie vorher darunter gewesen war. Bei Verbrennung fester Körper wurde die verbrannte Menge derselben durch die Gewichtsverminderung bestimmt. War der zu untersuchende Körper ein Gas, so wurde dasselbe in einem graduirten Gasometer mit Sauerstoffgas gemischt, und das Gasgemisch in der inneren Metallbüchse verbrennen gelassen; die Menge der verbrannten Substanz wurde im Gasometer direct gemessen.

[1]) Journal de pharmacie et de chimie [3.] T. VIII, p. 170; auch Journ. f. prakt. Chemie Bd. XXXVI, S. 193.

Andrews[1]) hat zur Ermittelung der Verbrennungswärme folgendes Verfahren angewendet. Das zu verbrennende Gas wurde mit der zu seiner Verbrennung nöthigen Menge Sauerstoffgas gemischt und mit diesem Gasgemisch ein cylindrisches Kupfergefäss von etwa 380 Cubikcentimeter Inhalt gefüllt. In dieses durch eine Schraube verschlossene Gefäss waren elektrisch isolirt zwei dicke Silberdrähte eingeführt, welche im Innern des Gefässes durch einen dünnen Platindraht verbunden waren und mit den Polen einer galvanischen Säule in Verbindung gebracht werden konnten. Das mit dem Gasgemische gefüllte Gefäss wurde in ein grösseres mit einer bekannten Menge Wasser gefülltes Gefäss eingesetzt, dann durch Schliessen der galvanischen Kette der feine Platindraht zum Glühen und dadurch das Gasgemenge zum Verbrennen gebracht, und die Temperaturerhöhung bestimmt, welche dadurch im Wasser hervorgebracht wurde. Bildete sich bei der Verbrennung eines Gases Wasser, so war die dem Uebergang des Wasserdampfes in tropfbar-flüssiges Wasser entsprechende Wärme zu berücksichtigen. — Zur Bestimmung der Verbrennungswärme fester und tropfbar-flüssiger Körper wurden dieselben in ein Schälchen von Platin oder Porcellan gebracht und dieses in ein kupfernes Gefäss von 4 Liter Inhalt gebracht, welches mit reinem Sauerstoffgas gefüllt war. Dieses Gefäss wurde sodann in ein grösseres eine bekannte Menge Wasser enthaltendes Gefäss eingesetzt, die Verbrennung des brennbaren Körpers auch wieder mittelst eines unter dem Einfluss des elektrischen Stromes glühenden Platindrahtes eingeleitet, und die durch die Verbrennung bewirkte Temperaturerhöhung des Wassers bestimmt. Nach beendigtem Versuche wurde die Menge des in dem Verbrennungsgefässe noch übrigen Sauerstoffs bestimmt, und aus der Quantität des verzehrten Sauerstoffs auf die Menge des brennbaren Körpers geschlossen, welche wirklich der Verbrennung unterlegen hatte.

Fig. 7.



$\frac{1}{5}$

Bei Weitem die zahlreichsten und wohl auch die genauesten Bestimmungen von Verbrennungswärmen haben Favre und Silbermann[2]) mittelst eines Apparates ausgeführt, dessen wesentlichste Theile Fig. 7 in $^1/_5$ der wirklichen Grösse zeigt. Das als Calorimeter dienende kupferne Gefäss von etwa 2 Liter Inhalt, welches bei den Versuchen mit

[1]) Philosophical Magazine [3.] Vol. XXXII, p. 321 u. 426; auch Poggend. Annal. Bd. LXXV, S. 27 u. 244. — [2]) Compt. rend. T. XX, p. 1565. 1734; ausführlich Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 359.

Wasser gefüllt ist, befindet sich innerhalb eines zweiten Gefässes *B*. Damit das Calorimeter, wenn sein Inhalt eine höhere Temperatur annimmt, möglichst wenig Wärme durch Strahlung verliere, ist es an der Aussenseite metallisch glänzend (versilbert und polirt), und ausserdem ist der Wärmeverlust des Calorimeters dadurch vermindert, dass in dem Zwischenraum zwischen ihm und dem umschliessenden Gefässe *B* sich ein die Wärme sehr wenig leitender Körper (befiederte Schwanenhaut) befindet. Das Gefäss *B* steht endlich in einem dritten mit Wasser von der Temperatur der umgebenden Luft gefüllten Behälter. Das Calorimeter und das umschliessende Gefäss *B* sind mit Deckeln versehen, welche Oeffnungen haben, um die Verbrennungskammer sammt Röhren, Thermometer u. a. hindurchgehen zu lassen. In dem Calorimeter befindet sich die sogenannte Verbrennungskammer *A*, die aus dünnem vergoldetem Kupferblech gefertigt ist. Das Rohr *o* geht im Innern der Verbrennungskammer fast bis auf den Boden derselben herab; es dient, um den zur Verbrennung nöthigen Sauerstoff zuzuführen. In dem Deckel der Verbrennungskammer sind zwei Röhren *a* und *b* eingesetzt. Die eine *a* ist durch eine starke Glasplatte geschlossen, durch welche hindurch man den Gang der Verbrennung beobachten kann; damit dies auch von der Seite her geschehen könne, ist dicht über dem Rohre *a* ein kleiner Spiegel *c* angebracht. In das Rohr *b* wird dasjenige Rohr eingeführt, durch welches die zu verbrennenden Gase in die Verbrennungskammer einströmen; das Rohr *b* wird verschlossen, wenn feste oder flüssige Körper verbrannt werden sollen. Um solche Körper in der Verbrennungskammer verbrennen zu lassen, dienten verschiedene Vorrichtungen: für die meisten Flüssigkeiten z. B. das Fig. 8 im doppelten Maassstab der Fig. 9 dargestellte Lämpchen, welches mittels zwei Platindrähten an einem an den Deckel der Verbrennungskammer zu befestigenden Metallring aufgehängt werden kann; für die Verbrennung des Schwefels das Porcellanschälchen Fig. 9; für die Verbrennung der Kohle die Platinhülse Fig. 10, deren Boden durchlöchert war und gleichsam einen Rost für die Verbrennung der überliegenden Kohlestückchen abgab.

Fig. 8.



$\frac{2}{5}$

Fig. 9.



$\frac{2}{5}$

Fig. 10.



$\frac{2}{5}$

Die Entzündung geschah ausserhalb des Apparates; der brennende Körper wurde rasch in die Verbrennungskammer eingeführt und diese dann in das Calorimeter eingesetzt. Die Verbrennungsproducte sammeln sich entweder in der Verbrennungskammer *A* oder entweichen, wenn gasförmig, durch ein schlangenförmig gewundenes Rohr (dieses kann, wenn keine gasförmigen Producte entstehen, abgeschlossen werden), das aus dem Calorimeter heraustritt; das heraustretende Ende dieses Rohrs steht in Verbindung mit einem Gasometer, welches die bei der Verbrennung sich bildenden Gase aufnimmt, oder in Verbindung mit angemessenen Absorptionsapparaten. Die in der Verbrennungskammer entwickelte Wärme theilt sich dem dieses Gefäss und das Schlangenrohr umgebenden Wasser mit; letzteres Rohr lässt die noch heiss aus der Verbrennungskammer ausströmenden Gase längere Zeit im Wasser circuliren und durch das Darbieten einer gros-

sen Oberfläche gegen das Wasser sie ihren Ueberschuss an Wärme vollständig abgeben. Damit das Wasser durch seine ganze Masse hindurch gleichförmig erwärmt werde, dient ein auf und ab zu bewegender Rührer, bestehend aus zwei an den Stäbchen *q* befestigten Ringen von Blech, deren innerer Durchmesser gross genug ist, dass sie über das Schlangenrohr und die Zuleitungsröhren hin und her geschoben werden können. Mehrere Thermometer geben die Temperatur des Wassers an. Die Menge des verbrannten Körpers wurde bei Gasen durch Messung der in den Verbrennungsraum eintretenden Mengen, bei flüssigen oder festen Körpern durch Abwägung derselben vor oder nach dem Verbrennungsversuch gefunden, oder auch durch die Untersuchung und quantitative Bestimmung der Verbrennungsproducte.

Das Nachstehende enthält einen Theil der von Favre und Silbermann bestimmten Verbrennungswärmen [1]). Von den folgenden Gasen entwickelt je ein Gewichtstheil (G. Th.) oder die dem durch die Formeln gegebenen Aequivalentgewichte (das Aequivalentgewicht von H = 1 gesetzt) entsprechende Anzahl Gewichtstheile die beigesetzten, in Wärmeeinheiten (W.E., vgl. S. 447) ausgedrückten Wärmemengen:

Bei der Verbrennung zu Wasser:

1 G. Th. Wasserstoff	34462 W.E.	1 Aeq. H	= 1 G.Th.		34462 W.E.
bei der Verbrennung zu Kohlensäure:					
1 G. Th. Kohlenoxyd	2403 W.E.	1 Aeq. CO	= 14	„	33642 „
bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser:					
1 G. Th. Sumpfgas . . .	13063 W.E.	1 Aeq. C_2H_4	= 16	„	209008 „
1 „ Aethylengas .	11858 „	1 „ C_4H_4	= 28	„	332024 „

Es folgen die Wärmemengen, welche die angegebenen Quantitäten

1) Wie verschiedene Resultate für die Verbrennungswärme derselben Substanz von verschiedenen Forschern gefunden wurden, zeigt die nachstehende Zusammenstellung. Es ist die Wärmeentwickelung bei der Verbrennung

von 1 G. T. nach	Favre u. Silbermann	Andrews	Grassi	Dulong	
Wasserstoff 2) . .	34462	33808	34666	34743	W. E.
Holzkohle 3) . . .	8080	7678	7714	7167	
Schwefel 4) . . .	2221	2307	—	2601	
Phosphor 5) . . .	5953	5747	—	4500	
Kohlenoxyd . . .	2403	2431	1882	2634	
Sumpfgas	13063	13108	11092	13185	
Aethylengas . . .	11858	11942	8585	12030	
Alkohol	7184	6850	6556	6909	
Aether	9028	—	—	9431	

2) Für die Verbrennung von 1 G. Th. Wasserstoff zu Wasser fand Lavoisier 21375, Despretz 23640, bei einer späteren Untersuchung 20624, Hess 34792 W.E. — 3) Für die Verbrennung von 1 G. Th. Holzkohle zu Kohlensäure fand Lavoisier 7237, Despretz 7815 und bei einer späteren Untersuchung 7912 W. E. Frühere Bestimmungen gaben namentlich auch deswegen die bei der Verbrennung der Kohle zu Kohlensäure frei werdende Wärme zu klein, weil die theilweise Umwandlung der Kohle zu Kohlenoxyd, statt zu Kohlensäure, unberücksichtigt blieb. Andrews fand bei seinen letzten Versuchen, wo etwa nur $1/_{300}$ der Kohle zu Kohlenoxyd wurde, 7860 und nach angebrachter Correction für die Kohlenoxydbildung 7881 W. E. In Favre und Silbermann's Untersuchung wurde der Einfluss der Kohlenoxydbildung in Rechnung gezogen. — 4) Für die Verbrennung von gewöhnlichem Schwefel zu schwefliger Säure fand Hess 2571 W.E. — 5) Für die Verbrennung von gelbem Phosphor zu Phosphorsäure hatte Lavoisier 7500 W. E. gefunden; Abria fand 5669 W.E.

einiger Flüssigkeiten (der Vergleichung halber sind auch einige ähnlich zusammengesetzte feste Körper, mit * bezeichnet, aufgenommen) bei Verbrennungsversuchen gegeben haben. Hiernach entwickelt

bei der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser:

		W.E.			G.Th.	W.E.
1 G.Th.	Amylen	11491;	1 Aeq.	$C_{10}H_{10}$ =	70	804370
1 „	Paramylen	11303;	1 „	$C_{20}H_{20}$ =	140	1582420
1 „	Ceten	11055;	1 „	$C_{32}H_{32}$ =	224	2476320
1 „	Terpentinöl ...	10852;	1 „	$C_{20}H_{16}$ =	136	1475872
1 „	Aceton	7303;	1 „	$C_6H_6O_2$ =	58	423574
1 „	Aether	9028;	1 „	$C_8H_{10}O_2$ =	74	668072
1 „	Amyläther	10188;	1 „	$C_{20}H_{22}O_2$ =	158	1609704
1 „	Holzgeist	5307;	1 „	$C_2H_4O_2$ =	32	169824
1 „	Alkohol	7184;	1 „	$C_4H_6O_2$ =	46	330464
„	Amylalkohol ...	8959;	1 „	$C_{10}H_{12}O_2$ =	88	788392
1 „	Essigsäure	3505;	1 „	$C_4H_4O_4$ =	60	210300
1 „	Buttersäure ...	5647;	1 „	$C_8H_8O_4$ =	88	496936
1 „	Valeriansäure ..	6439;	1 „	$C_{10}H_{10}O_4$ =	102	656778
1 „	Palmitinsäure*. .	9316;	1 „	$C_{32}H_{32}O_4$ =	256	2384896
1 „	Stearinsäure* ..	9716;	1 „	$C_{36}H_{36}O_4$ =	284	2759344
1 „	ameisens. Methyl	4197;	1 „	$C_4H_4O_4$ =	60	251820
1 „	essigs. Methyl ..	5342;	1 „	$C_6H_6O_4$ =	74	395308
1 „	ameisens. Aethyl	5279;	1 „	$C_6H_6O_4$ =	74	390646
1 „	essigs. Aethyl ..	6293;	1 „	$C_8H_8O_4$ =	88	553784
1 „	butters. Methyl .	6799;	1 „	$C_{10}H_{10}O_4$ =	102	693498
1 „	butters. Aethyl .	7091;	1 „	$C_{12}H_{12}O_4$ =	116	822556
1 „	valerians. Methyl	7376;	1 „	$C_{12}H_{12}O_4$ =	116	855616
1 „	Wallrath*	10342;	1 „	$C_{64}H_{64}O_4$ =	480	4964160

(Der Wallrath besteht hauptsächlich aus palmitinsaurem Cetyl $C_{64}H_{64}O_4$.)

Bei der Verbrennung zu Kohlensäure und schwefliger Säure:
1 G.Th. Schwefelkohlenstoff 3401 W.E.; 1 Aeq. CS_2 = 38 G.Th. 129238 W.E.

Bei der directen Verbrennung verschiedener fester Körper wurden folgende Resultate erhalten. Es giebt

bei der Verbrennung zu Kohlenoxyd:

	W.E.		G.Th.	W.E.
1 G. Th. Kohlenstoff (Holzkohle)	2473;	1 Aeq. C =	6	14838

bei der Verbrennung zu Kohlensäure:

1 G. Th. Kohlenstoff (Holzkohle)	8080;	1 Aeq. C =	6	48480

bei der Verbrennung von schwefliger Säure:

1 G. Th. rhombischer Schwefel .	2221;	1 Aeq. S =	16	35536

Die bei der Umwandlung verschiedener Metalle zu Oxyden frei werdende Wärme hat durch directe Versuche namentlich Andrews

(vgl. S. 450) zu bestimmen gesucht. Wo dies zur Erzielung vollständigerer Verbrennung und Verhütung des Zusammenschmelzens des Metalls erforderlich war, wurde das letztere fein zertheilt mit Quarzsand gemengt zu den Versuchen angewendet. Aus seinen Versuchen leiten sich die nachstehenden Zahlen ab. Es giebt bei der Verbrennung

			W.E.			G.Th.	W.E.
zu ZnO	: 1 G. Th.	Zink	1301;	1 Aeq.	Zn	= 32,6	42413
„ Fe_3O_4?	: 1 „	Eisen	1575;	1 „	Fe	= 28	44100
„ SnO_2	: 1 „	Zinn	1167;	1 „	Sn	= 59	68853
„ SnO_2	: 1 „	Zinnoxydul	521;	1 „	SnO	= 67	34907
„ CuO	: 1 „	Kupfer ...	604;	1 „	Cu	= 31,7	19147
„ CuO	: 1 „	Kupferoxydul	256;	1 „	Cu_2O	= 71,4	18278

Ausser den im Vorstehenden besprochenen Methoden, die Verbrennungswärmen der Körper direct zu bestimmen, hat man auch mit Erfolg, namentlich bezüglich der bei der Vereinigung von Metallen mit Sauerstoff frei werdenden Wärme, versucht, solche Bestimmungen indirect zu erhalten. Es gründen sich diese indirecten Bestimmungen wesentlich auf den weiter unten ausführlicher zu erörternden Satz, dass bei der Zersetzung der Verbindungen ebensoviel Wärme gebunden wird, als bei der Bildung der Verbindungen frei wurde. Kennt man nun für einen gewissen chemischen Vorgang, welcher auf der Vereinigung eines Metalls mit Sauerstoff beruht und bei welchem gleichzeitig gewisse Verbindungen gebildet und andere zersetzt werden, die ganze Wärmewirkung und zieht man von dieser ab die Wärmewirkungen, welche den jene Oxydation begleitenden Verbindungs- und Zersetzungserscheinungen entsprechen, so erhält man als Rest die Wärmewirkung, welche jener Oxydation (der Vereinigung des Metalls mit Sauerstoff) entspricht [1]).

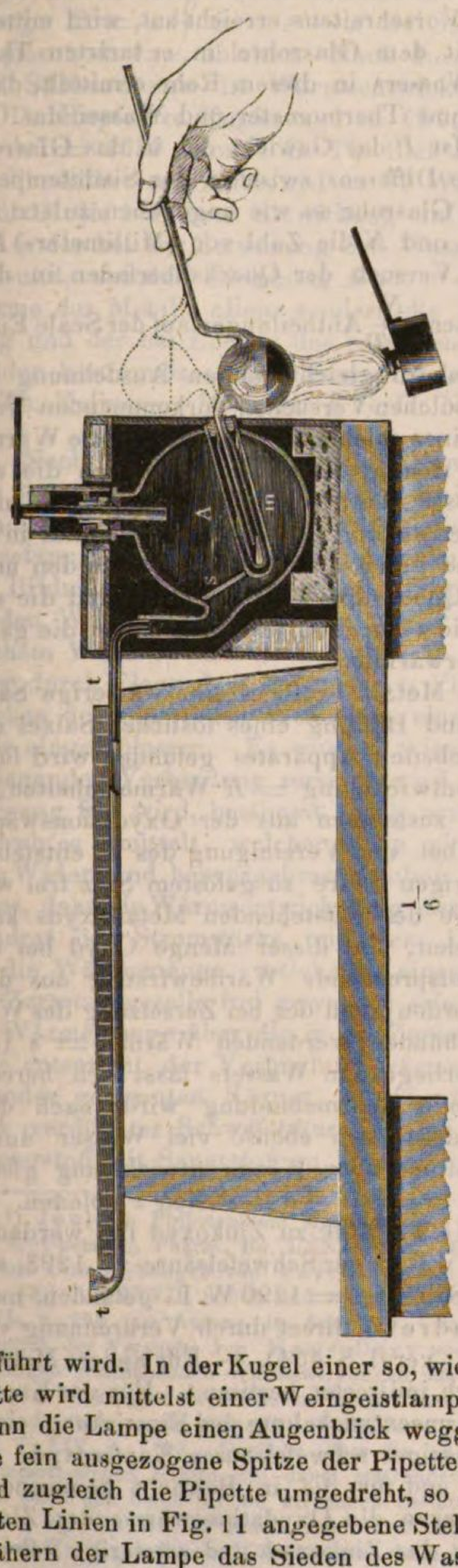
Um gewisse Wärmewirkungen zu bestimmen, welche für die Lösung der eben in Rede stehenden Aufgabe bekannt sein müssen, wie auch für die Ermittelung der Wärmewirkungen bei sehr vielen anderen chemischen Vorgängen (namentlich solchen, die ohne Zufuhr und ohne Entwickelung von Gasen statthaben), wendeten Favre und Silbermann ein Quecksilbercalorimeter an [2]), welches in Fig. 11 in $^1/_6$ der wirklichen Grösse dargestellt ist. Der ungefähr 1 Liter haltende, mit Quecksilber gefüllte Glasballon hat drei Oeffnungen. In die eine derselben ist ein dünnwandiges, aus Eisen oder Platin gefertigtes Rohr *m* eingesetzt; ein Glasstab *s* verhindert, dass dieses Rohr durch das Quecksilber gehoben wird. In dem Rohr *m* steckt, mittelst eines Korks eingesetzt, ein dünnwandiges Glasrohr, und der Zwischenraum zwischen diesen beiden Röhren ist fast ganz mit Quecksilber gefüllt; in diesem Glasrohr bringt man die Körper zusammen, für welche man die bei ihrer gegenseitigen Einwirkung statthabende Wärmewirkung bestimmen will. Diese Wärmewirkung misst sich durch die Volumveränderung des den Ballon füllenden, das Rohr *m* umgebenden Quecksilbers;

[1]) Vgl. Favre und Silbermann in Compt. rend. T. XXVI, p. 595 und T. XXVIII, p. 627; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 437. Ferner Woods in Philosophical Magazine [4.] Vol. IV, p. 370.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVI, p. 33.

man beobachtet diese Volumveränderung des Quecksilbers in einem Capillarrohr *tt*, welches an die zweite Oeffnung des Ballons angepasst ist, dem grösseren Theil seiner Länge nach horizontal liegt und hier mit einer in Millimeter getheilten Scale versehen ist. Durch die dritte Oeffnung geht quecksilberdicht ein Stahlcylinder, dessen unterer Theil in das Quecksilber des Ballons eintaucht; der obere Theil ist mit Schraubengängen versehen und steckt in einer Schraubenmutter, so dass dieser Stahlcylinder durch Drehen mehr oder weniger tief in das Quecksilber des Ballons taucht; es dient diese Vorrichtung, vor jedem Versuch das Ende des Quecksilberfadens in dem Rohr *tt* auf dieselbe Stelle der Scale (den Nullpunkt derselben) zu bringen. Der Ballon ruht auf einem Korkring in einem Gefäss von Holz, und ist rings von schlechten Wärmeleitern umgeben, um ihn möglichst vor äusseren Einflüssen, die seine Temperatur ändern könnten, zu schützen. — Zur Graduirung dieses Calorimeters wurde ein Verfahren in Anwendung gebracht, welches jede Correction bezüglich der Masse und der specifischen Wärme der zur Construction des Apparates verwendeten Substanzen entbehrlich macht. Es wurde in folgender Weise direct bestimmt, um wieviel Theilstriche der Scale der Quecksilberfaden im Rohre *tt* vorschreitet, wenn dem in dem Ballon enthaltenen Quecksilber Eine Wärmeeinheit zugeführt wird. In der Kugel einer so, wie dies Fig. 11 zeigt, geformten Pipette wird mittelst einer Weingeistlampe Wasser bis zum Sieden erhitzt, dann die Lampe einen Augenblick weggenommen, in demselben Moment die fein ausgezogene Spitze der Pipette in das Glasrohr in *m* eingeführt und zugleich die Pipette umgedreht, so dass sie nun die durch die punktirten Linien in Fig. 11 angegebene Stellung hat, und durch abermaliges Nähern der Lampe das Sieden des Wassers abermals unterhalten, wäh-

Fig. 11.



rend ein Theil desselben in das Glasrohr in m fliesst; dann wird die Pipette weggenommen. Das Quecksilber in dem Rohr tt schreitet in Folge der Erwärmung des Quecksilbers im Ballon vor; sobald es in dem Rohr tt das Maximum des Vorschreitens erreicht hat, wird mittelst eines empfindlichen, zugleich mit dem Glasrohre in m tarirten Thermometers die Temperatur des Wassers in diesem Rohr ermittelt, dann durch Wägen dieses Rohres sammt Thermometer und Wasser das Gewicht des letzteren bestimmt. Ist P das Gewicht des in das Glasrohr in m gebrachten Wassers, T die Differenz zwischen der Siedetemperatur des Wassers und der in dem Glasrohr so wie angegeben zuletzt ermittelten Temperatur desselben, und N die Zahl von (Millimeter-) Abtheilungen, um welche bei dem Versuch der Quecksilberfaden in dem Rohr tt vorschritt, so entsprechen $\frac{N}{PT}$ Abtheilungen auf der Scale Einer Wärmeeinheit. — Bei der nahezu gleichförmigen Ausdehnung des Quecksilbers innerhalb der bei solchen Versuchen vorkommenden Temperaturen geben die Anzeigen eines solchen Instruments für die Wärmewirkungen im Innern desselben richtige Resultate, wenn auch die entwickelte Wärme durch die Masse des Quecksilbers hindurch nicht gleichförmig vertheilt ist; die Verrückung des Quecksilberstandes in der Röhre tt ist dieselbe, wenn eine gewisse Wärmemenge die den unteren Theil von m umgebenden Quecksilberschichten stark und die entfernteren schwächer erwärmt, wie wenn dieselbe Wärmemenge die ganze Quecksilbermasse gleichmässig erwärmte.

Wenn nun für ein gewisses Metall, welches eine wässerige Säure unter Zersetzung des Wassers und Bildung eines löslichen Salzes zersetzt, mittelst des eben beschriebenen Apparates gefunden wird für 1 G. Th. des Metalls die Wärmeentwickelung $= R$ Wärmeeinheiten, so setzt sich diese Wärmewirkung zusammen aus der Oxydationswärme für 1 G. Th. Metall $= x$, der bei der Vereinigung des so entstehenden Metalloxyds mit der wässerigen Säure zu gelöstem Salz frei werdenden Wärme $= a$ (die Menge des entstehenden Metalloxyds kann durch Rechnung gefunden werden, die dieser Menge Oxyd bei der Bildung von gelöstem Salz entsprechende Wärmewirkung aus dem S. 472 Erörterten entnommen werden), und der bei Zersetzung des Wassers durch 1 G. Th. Metall gebunden werdenden Wärme $= e$ (die Menge des der Zersetzung unterliegenden Wassers lässt sich berechnen und die dabei stattfindende Wärmebindung wird nach dem S. 454 Bemerkten der der Bildung von ebenso viel Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff stattfindenden Wärmeentwickelung gleich gesetzt). Aus der Gleichung $R = x + a - e$ lässt sich x ableiten. So wurde die bei Oxydation von 1 G. Th. Zink zu Zinkoxyd frei werdende Wärme aus einem Versuch mit wässeriger Schwefelsäure $= 1293$, aus einem Versuche mit wässeriger Salzsäure $= 1290$ W. E. gefunden, nahe übereinstehend mit dem von Andrews direct durch Verbrennung von Zink gefundenen Resultat (1301; vergl. S. 454). — Für andere Metalle wurde die Oxydationswärme noch indirecter bestimmt. Für das Kupfer z. B. durch Ermittelung der Wärmeentwickelung bei Einwirkung einer bekannten Menge Zink auf wässeriges schwefelsaures Kupferoxyd; sei diese Wärmeentwicklung $= R$ und für die in Betracht kommenden Mengen der betreffenden Substanzen die Oxydationswärme des Zinks $= a$, die Verbindungswärme für das Zinkoxyd und wässerige Schwe-

felsäure zu gelöstem Salz = b, die Zersetzungswärme für das gelöste schwefelsaure Kupferoxyd = der Verbindungswärme für das Kupferoxyd und wässerige Schwefelsäure = e, so läßt sich aus der Gleichung: $R = a + b - e - x$ die Oxydationswärme des Kupfers zu Kupferoxyd = x, ableiten. Nach diesem Princip bestimmten Favre und Silbermann die Wärmeentwickelung bei der Oxydation von 1 G. Th. Kupfer zu Kupferoxyd = 684, von 1 G. Th. Eisen zu Eisenoxydul = 1353, von 1 G. Th. Blei zu Bleioxyd = 266 und von 1 G. Th. Silber zu Silberoxyd = 57 W. E. — Für Alkalimetalle ist, wenn R die bei ihrer Einwirkung auf Wasser frei werdende Wärme und a die bei der Zersetzung des Wassers gebunden werdende Wärme bedeutet, aus der Gleichung $R = x - a$ als x nicht die Oxydationswärme des Metalls allein sondern die Summe dieser Wärmeentwickelung und der bei Lösung des entstehenden Alkalis im Wasser stattfindenden bestimmbar; diese Summe von Wärmewirkungen wurde für 1 G. Th. Kalium = 1955, für 1 G. Th. Natrium = 3196 W. E. ermittelt.

Noch ein Verfahren zur indirecten Bestimmung der bei Oxydation von Wasserstoff und von Metallen frei werdenden Wärme ist in Anwendung gebracht worden. Es gründet sich auch darauf, dass die bei Zersetzung einer Verbindung gebunden werdende Wärmemenge der bei der Bildung derselben Quantität der nämlichen Verbindung frei werdenden Wärmemenge gleich sei; aber die Zersetzung wird auf galvanischem Wege bewirkt[1]). Es wurde z. B. eine Zersetzungszelle mit einer durch Electrolyse zersetzbaren Flüssigkeit gefüllt, und nach Eintauchen der geeigneten Electroden eine bestimmte Zeit in den Stromkreis eingeschlossen. Es wurde, wieviel von der der Electrolyse unterliegenden Verbindung zersetzt wird und wieviel Wärme bei diesem Vorgang frei wird, bestimmt. Es wurde weiter die Länge eines Silberdrahtes ermittelt, welcher einen mit dem der Zersetzungszelle gleichen Widerstand hervorgebracht haben würde, und (auf Grund des Gesetzes, dass die Wärmeentwickelung durch den galvanischen Strom dem Quadrat der Stromstärke und dem Leitungswiderstand proportional ist) die Wärmemenge, welche im einem solchen Draht an der Stelle der Zersetzungszelle frei geworden sein würde. Der Ueberschuss dieser Wärmemenge über die in der Zersetzungszelle wirklich frei gewordene entspricht der Verbindungswärme der durch die Electrolyse von einander getrennten Körper. So fand Joule durch die Electrolyse stark verdünnter Schwefelsäure die bei der Verbindung von 1 G. Th. Wasserstoff mit Sauerstoff zu Wasser frei werdende Wärme = 33553

[1]) Joule in Philosophical Magazine [4.] Vol. III, p. 481 (im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 132). Vgl. auch die electrothermochemischen Untersuchungen von Favre und Silbermann in Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 505 und von Favre in Annal. de chim. et. de phys. [3.] T. XL, p. 293 (im Auszug in Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. XCII, S. 190). Bezüglich der Versuche von Marié-Davy und Troost, auf die bei chemischen Vorgängen statthabenden Wärmewirkungen aus den dabei sich zeigenden electromotorischen Wirkungen zu schliessen, vergl. Compt. rend. T. XLVI, p. 748 u. 936 u. Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIII, p. 423, ferner Marié-Davy in Compt. rend. T. LIV, p. 1103. Darüber, dass die bei chemischen Vorgängen entwickelten electromotorischen Kräfte den dabei stattfindenden Wärmewirkungen nicht proportional seien und beide für die wirkenden chemischen Affinitäten kein Maass abgeben können, vgl. Raoult in Compt. rend. T. XLIX, p. 81; ferner dessen Aufsatz über chemische und galvanische Wärmeentwickelung in Compt. rend. T. LVII, p. 509.

W. E.; ferner, unter Berücksichtigung der der Verbindung von Metalloxyd mit wässeriger Säure zu gelöstem Salz entsprechenden Wärmemenge, die bei Oxydation von 1 G. Th. Kupfer zu Kupferoxyd frei werdende Wärme = 598 und die bei Oxydation von 1 G. Th. Zink zu Zinkoxyd frei werdende Wärme = 1185 W. E., welche Resultate den durch directe Verbrennung (vgl. S. 452 u. 454) und nach einem anderen indirecten Verfahren (vgl. S. 456 f.) gefundenen nahe kommen.

Die Vergleichung der Verbrennungswärmen, welche gleiche oder äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Substanzen entwickeln, wäre streng genommen nur für Substanzen von demselben Aggregatzustand statthaft, da dieselbe Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen zu Versuchen über die Verbrennungswärme angewandt verschiedene Resultate ergeben muss. Ein gewisses Gewicht Stearinsäure z. B. enthält im flüssigen (geschmolzenen) Zustand mehr Wärme (die latente Schmelzwärme) in sich, als ein gleiches Gewicht starrer Stearinsäure, und erstere wird bei der Verbrennung eine um diesen Ueberschuss an Wärme grössere Menge Wärme frei werden lassen, als letztere. Dafür, die Verschiedenheiten der Aggregatzustände bei der Untersuchung der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen in genauere Betrachtung zu ziehen, giebt es aber jetzt nur wenige Anhaltspunkte. Die in den Tabellen S. 452 bis 454 zusammengestellten Zahlen geben übrigens eine grosse Zahl von Belegen dafür ab, dass auch bei Substanzen von demselben Aggregatzustande, und selbst bei chemisch ähnlichen, die durch gleiche oder durch äquivalente Gewichtsmengen bei der Verbrennung entwickelten Wärmemengen höchst ungleich sind.

Zahlen, die sich untereinander viel näher kommen, ergeben sich, wenn man umgekehrt aufsucht, welche Wärmemengen bei der vollständigen Verbrennung verschiedener Substanzen durch eine und dieselbe Menge Sauerstoff frei werden. In dem Folgenden sind die Wärmemengen [1]) zusammengestellt, die bei der vollständigen Verbrennung der angeführten Körper durch je 1 G. Th. Sauerstoff frei werden.

Wasserstoffgas . .	4308 W. E.	Sumpfgas	3266 W. E.
Kohlenoxydgas .	4205 „	Aethylengas . .	3458 „
Aether	3479 „	Amylen	3352 „
Amyläther . . .	3354 „	Paramylen . . .	3297 „
		Ceten	3224 „
Aceton	3309 „	Terpentinöl . .	3294 „

[1]) Diese Zahlen leiten sich einfach aus denen der S. 452 bis 454 stehenden Tabellen ab. Entwickelt 1 G. Th. Wasserstoff bei der Verbrennung mit 8 G. Th. Sauerstoff 34462 W. E.; so giebt 1 G. Th. Sauerstoff, wenn er Wasserstoff verbrennt, 4308 W. E. — 1 Aeq. Alkohol $C_4H_6O_2$ = 46 G. Th. braucht, ausser dem schon darin enthaltenen Sauerstoff, noch 12 Aeq. = 96 G. Th. Sauerstoff, damit aller Kohlenstoff und Wasserstoff zu Kohlensäure und Wasser verbrennen, und es werden dabei 330464 W. E. frei: 1 G. Th. Sauerstoff giebt somit, wenn er bei der Verbrennung von Alkohol verbraucht wird, $\frac{330464}{96} = 3442$ W. E. In dieser Weise sind alle Zahlen der folgenden Tabelle aus denen der vorhergehenden abgeleitet. — Der Rechnung sind die bei directen Verbrennungsversuchen (vgl. S. 452 bis 454) gefundenen Wärmewirkungen zu Grunde gelegt; nur für den Phosphor ist die durch Favre (vgl. S. 460) indirect gefundene Verbrennungswärme benutzt.

Holzgeist . . .	3538 W.E.	Ameisensaures Methyl	3935 W.E.
Alkohol	3442 „	Essigsaures Methyl	3529 „
Amylalkohol . .	3285 „	Ameisensaures Aethyl	3488 „
		Essigsaures Aethyl	3461 „
Essigsäure . . .	3286 „	Buttersaures Methyl	3334 „
Buttersäure . . .	3106 „	Buttersaures Aethyl	3213 „
Valeriansäure . .	3158 „	Valeriansaures Methyl	3342 „
Palmitinsäure . .	3240 „	Wallrath . . .	3301 „
Stearinsäure . .	3317 „		
Kohle (Holzkohle)	3030 „	Zinn	4303 „
Gelber Phosphor .	4613 „	Zinnoxydul . . .	4363 „
Zink	5302 „	Kupfer	2393 „
Eisen	4134 „	Kupferoxydul . .	2285 „

Die durch gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff bei der vollständigen Verbrennung verschiedener entzündlicher Substanzen entwickelten Wärmemengen ergeben sich zwar in sehr vielen, aber keineswegs in allen Fällen annähernd gleich gross. Welter[1]) hatte die Ansicht ausgesprochen, bei der Verzehrung derselben Menge Sauerstoff werde immer gleichviel Wärme entwickelt, die brennbare Substanz sei welche sie wolle; und dass dies so sei, das sogenannte Welter'sche Gesetz, wurde längere Zeit angenommen und als Grundlage eines oft angewendeten Verfahrens zur Ermittelung des Brennwerths von Brennmaterialien anerkannt (vgl. Brennmaterialien 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 391 f.). Aber es unterliegt jetzt keinem Zweifel, dass dieses Gesetz, wenn auch für viele Substanzen annähernd zutreffend, doch in keiner Weise als ein allgemein gültiges zu betrachten ist.

Der nämliche brennbare Körper kann übrigens etwas verschiedene Mengen Wärme bei seiner Verbrennung frei werden lassen, je nach der Modification, in welcher er sich befindet. Es wurde schon oben (S. 446) erinnert, dass die verschiedenen Modificationen desselben Körpers bei der nämlichen Temperatur ungleiche Mengen Wärme in sich enthalten und bei dem Uebergang eines Körpers aus der einen Modification in die andere häufig Wärme frei, bei dem Uebergang aus der letzteren in die erstere somit auch Wärme gebunden wird. Um den Ueberschuss an Wärme, welche die eine Modification des Körpers mehr enthält als die andere, muss die Verbrennungswärme der ersteren grösser sein als die der letzteren. Die monoklinometrische Modification des Schwefels lässt bei dem Uebergang in die rhombische Modification Wärme frei werden (vgl. S. 446); die erstere Modification muss bei dem Verbrennen mehr Wärme entwickeln als die letztere. Nach Favre und Silbermann[2]) ist die bei der Verbrennung zu schwefliger Säure frei werdende Wärme

für 1 G. Th.	rhombischen Schwefel . . .	2221 W. E.
„ 1 „	monoklinometrischen Schwefel	2260 „
„ 1 „	weichen Schwefel	2258 „

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIX, p. 425 und T. XXVII, p. 223.
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 443. Die Bestimmungen beruhen auf directen Verbrennungsversuchen.

Ebenso ergeben die verschiedenen Modificationen des Kohlenstoffs nach Favre und Silbermann's [1]) und die verschiedenen Modificationen des Phosphors nach Favre's [2]) Versuchen ungleiche Verbrennungswärmen. Im Allgemeinen ist die Verbrennungswärme für die Modification die grössere, welcher die grössere specifische Wärme zukommt; die letztere Eigenschaft ist nach Regnault's Bestimmungen im Folgenden angegeben. Es ist gefunden:

bei der Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure:

			die Verbrennungswärme		die specif. Wärme
für	1 G. Th.	Holzkohle	8080	W. E.	0,2415
„	1 „	dichte Kohle aus Gasretorten	8047	„	0,2036
„	1 „	natürlichen Graphit . . .	7797	„	0,2019
„	1 „	Graphit aus Hohöfen . . .	7762	„	0,1970
„	1 „	Diamant	7770	„	0,1469
bei der Verbrennung zu Phosphorsäure:					
für	1 G. Th.	gelben Phosphor	5953	„	0,1887 [3])
„	1 „	rothen „	5070	„	0,170

[3]) Bei gewöhnlicher Temperatur (zwischen + 10 und 30°).

Es ist wahrscheinlich, dass auch gleiche Gewichtsmengen Sauerstoff bei Verbrennung derselben brennbaren Substanz ungleiche Mengen Wärme frei werden lassen können, je nachdem sich der Sauerstoff in der gewöhnlichen (inactiven) oder in der als Ozon benannten (activen) Modification befindet (vgl. S. 484). Dass auch in verschiedenen Modificationen eines und desselben gasförmigen Elementes ungleiche Wärmemengen enthalten sind, geht aus der Beobachtung hervor, dass das Chlor, je nachdem es bei Abschluss des Sonnenlichtes dargestellt und aufbewahrt oder je nachdem es vorher der Bestrahlung Seitens der Sonne ausgesetzt war, bei der Einwirkung auf Kalilösung ungleiche Mengen Wärme entwickelt. Nach Favre und Silbermann's Versuchen [4]) werden bei der Einwirkung von 1 Gramm nicht bestrahltem Chlor auf concentrirte Kalilösung 440, bei Einwirkung von ebensoviel bestrahltem Chlor auf dieselbe Kalilösung 479 Wärmeeinheiten frei.

Wenn zwei Körper bei ihrer Vereinigung unter einander selbst schon Wärme entwickeln, so kann bei der nachherigen Verbrennung der Verbindung nicht mehr soviel Wärme entwickelt werden, als die Bestandtheile einzeln verbrannt ergeben hätten. Die Verbrennungswärme der Verbindung ist wohl stets im Vergleich zu der der einzelnen Bestandtheile um soviel kleiner, als bereits Wärme durch die Vereinigung der letzteren ausgeschieden wurde [5]).

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 403. Die Bestimmungen beruhen auf directen Verbrennungsversuchen. — [2]) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXIV, p. 241. Die Bestimmungen beruhen auf einem indirecten Verfahren: Phosphor wurde in wässeriger unterchloriger Säure zu Phosphorsäure oxydirt, die dabei stattfindende Wärmeentwickelung bestimmt und die der Zersetzung der unterchlorigen Säure und die der Auflösung der entstandenen wasserfreien Phosphorsäure in Wasser entsprechende Wärmewirkung in Rechnung gezogen. — [4]) Compt. rend. T. XXVII, p. 362; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 497. — [5]) Vgl. bezüglich der ersten Erkenntniss, dass bei jeder Verbindung, mag sie direct oder indirect

Für solche Verbindungen, welche sich unter starker Wärmeentwickelung aus zwei brennbaren Bestandtheilen bilden und selbst noch brennbar sind, fehlen experimentale Bestimmungen aller in Betracht kommenden Wärmewirkungen, so dass der obige Satz nur als ein theoretisch wahrscheinlicher, nicht aber als ein experimental ganz bewiesener zu betrachten ist. Für Verbindungen aus einem brennbaren und einem nicht brennbaren Bestandtheil ist er nachgewiesen. Kohlenoxydgas entwickelt z. B. bei seiner Verbrennung zu Kohlensäure im Vergleich zu dem darin enthaltenen Kohlenstoff um soviel weniger Wärme, als bereits bei der Vereinigung des Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu Kohlenoxydgas frei wurde. C = 6 G. Th. Kohlenstoff (wie er in der Holzkohle enthalten ist) entwickelt bei der Verbrennung zu CO = 14 G. Th. Kohlenoxydgas 14838 W.E., bei der Verbrennung zu CO_2 = 22 G. Th. Kohlensäure 48480 W.E.; CO = 14 G. Th. Kohlenoxydgas entwickelt bei der Verbrennung zu CO_2 = 22 G. Th. Kohlensäure 48480 — 14838 = 33642 W.E. Oder Kohlenstoff (C = 6 Thle.) entwickelt bei der Verbrennung zu Kohlenoxydgas und das entstehende Kohlenoxydgas (CO = 14 G. Th.) bei der nachherigen Verbrennung zu Kohlensäure zusammen soviel Wärme, wie der Kohlenstoff bei der sofortigen Verbrennung zu Kohlensäure entwickeln würde (14838 + 33642 = 48480).

Bei einigen Verbindungen nach festem Verhältniss ist die Verbrennungswärme gerade so gross wie die Summe der Verbrennungswärmen, welche die Bestandtheile einzeln verbrannt entwickelt haben würden [1]); es lässt sich jetzt noch Nichts darüber entscheiden, ob dies darauf beruht, dass die bei der Vereinigung der Bestandtheile zu jener Verbindung entwickelte Wärme unerheblich war, oder welchen Antheil der Umstand haben kann, dass diese bei der Bildung jener Verbindung entwickelte Wärme gerade gleich war derjenigen, welche zur Umwandlung des Aggregatzustandes eines der Bestandtheile bei der Bildung der Verbindung, z. B. der Ueberführung des Kohlenstoffs in eine gasförmige Verbindung, nöthig war. Sehr genau ist z. B. die Verbrennungswärme von C_4H_4 = 28 G. Th. Aethylen (332024 W.E.) gleich der von 4 C = 24 G. Th. Kohlenstoff und 4 H = 4 G. Th. Wasserstoff zusammen entwickelten (24.8080 + 4.34462 = 331768 W. E.); aber es ist zu beachten [2]), dass in dem Aethylengas der Kohlenstoff gasförmig enthalten ist, während die Verbrennnngswärme des Kohlenstoffs für den festen Zustand desselben direct ermittelt wurde. — Weniger genau übereinstimmend, aber immer noch ziemlich sich nahe kommend, sind die von C_2H_4 = 16 G. Th. Sumpfgas (209008 W. E.) und die von 2 C = 12 G. Th. Kohlenstoff und 4 H = 4 G. Th. Wasserstoff (12.8080 + 4.34462 = 234808 W. E.) gelieferten Verbrennungswärmen; oder die von $C_{20}H_{16}$ = 136 G. Th. Terpentinöl (1475872 W. E.) und die von 20 C = 120 G. Th. Kohlenstoff und 16 H = 16 G. Th. Wasserstoff (120 .8080

und stufenweise zu Stande kommen, eine constante Wärmemenge entwickelt wird, Hess in Poggend. Annal. Bd. L, p. 392, und bezüglich der Folgerung desselben Forschers, dass ein zusammengesetzter Brennstoff immer weniger Wärme als seine Bestandtheile einzeln genommen bei der Verbrennung entwickelt, Compt. rend. T. X, p. 761, auch Poggend. Annal. Bd. LII, S. 114. Ebelmen's Bemerkungen vgl. Compt. rend. T. XI, p. 346, auch Poggend. Annal. Bd. LII, S. 118. — [1]) Den folgenden Berechnungen sind die S. 452 u. 453 gegebenen Bestimmungen zu Grunde gelegt. — [2]) Vgl. Favre und Silbermann in Compt. rend. T. XX, p. 1734.

+ 16 . 34462 = 1420992 W. E.); oder die von CS_2 = 38 G. Th. Schwefelkohlenstoff (129238 W. E.) und die von C = 6 G. Th. Kohlenstoff und 2S = 32 G. Th. Schwefel (6 . 8080 + 32 . 2221 = 119552 W. E.). In den beiden letzteren Beispielen ist die Verbrennungswärme der Verbindung sogar etwas grösser als die der Bestandtheile, wären diese für sich verbrannt worden. Es fehlen bis jetzt die Anhaltspunkte, hierüber Rechenschaft zu geben, und z. B. zu entscheiden, ob das für Schwefelkohlenstoff gefundene Resultat vielleicht darauf beruhe, dass flüssiger Schwefel und flüssiger Kohlenstoff, wie diese in dieser Verbindung enthalten sind, mehr Wärme bei der Verbrennung frei werden lassen, als dieselben Körper, wenn im starren Zustand zu Verbrennungsversuchen angewendet, ergeben (S. 458). — Thatsache ist, dass bei nicht wenigen, aus zwei brennbaren Bestandtheilen zusammengesetzten Verbindungen die Verbrennungswärme annähernd so gross ist, wie die Summe der Verbrennungswärmen der darin enthaltenen Bestandtheile; aber dieser Satz ist weder als ein streng richtiger, noch auch nur (nach dem, was oben erinnert wurde) als ein ganz allgemein annähernd richtiger zu betrachten.

Für die Verbrennungswärmen von Mischungen nach veränderlichen Verhältnissen, bei deren Bildung nicht viel Wärme frei wird und wo der Aggregatzustand derselbe bleibt, kann wohl angenommen werden, dass sie der der in der Mischung enthaltenen Bestandtheile gleich ist. Für den Alkohol hat man gefunden[1]), dass dieselbe Gewichtsmenge desselben, für sich oder mit Wasser gemischt, dieselbe Wärmemenge bei der Verbrennung entwickelt; nur wird bei dem mit Wasser versetzten Alkohol ein Theil der Verbrennungswärme sofort zur Ueberführung des beigemischten Wassers in Dampf verbraucht, und um eben soviel weniger beträgt der Erwärmungseffect, welcher auf einen anderen der Einwirkung des verbrennenden Alkohols ausgesetzten Körper hervorgebracht wird.

Ist eine Verbindung bereits sauerstoffhaltig, so entwickelt sie im Allgemeinen bei der Verbrennung weniger Wärme, als der oder die darin enthaltenen brennbaren Bestandtheile für sich verbrannt geben würden. Ein Beispiel hierfür giebt schon die oben (S. 461) angeführte Thatsache ab, dass Kohlenoxydgas bei der Verbrennung weniger Wärme entwickelt, als der darin enthaltene Kohlenstoff bei der Verbrennung zu Kohlensäure geben würde. Man glaubte früher allgemein annehmen zu dürfen, eine kohlenstoff- wasserstoff- und sauerstoffhaltige Verbindung entwickle bei der Verbrennung soviel Wärme, wie der Rest von Bestandtheilen, welcher bleibt, wenn man den Gehalt an Sauerstoff nebst der zur Bildung eines Productes vollständiger Verbrennung nöthigen Menge anderer Bestandtheile abzieht (also den Sauerstoff mit der zur Bildung von Wasser nöthigen Menge Wasserstoff abzieht, oder den Sauerstoff mit der zur Bildung von Kohlensäure nöthigen Menge Kohlenstoff). Annähernd trifft dies allerdings in vielen Fällen zu. So ist die Verbrennungswärme von $C_{10}H_{12}O_2$ = 88 G. Th. Amylalkohol (788392 W. E.) wie auch die von $C_{10}H_{12}O_2 - HO = C_{10}H_{11}O$ = 79 G. Th. Amyläther (804852 W. E.) nahezu gleich der von $C_{10}H_{12}O_2$

[1]) Vgl. Favre und Silbermann in Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 434.

— 2 HO oder $C_{10}H_{11}O$ — HO = $C_{10}H_{10}$ = 70 G. Th. Amylen (804370 W. E.). So ist die Verbrennungswärme von C_4H_5O = 37 G. Th. Aether (334036 W. E.) nahezu gleich der von C_4H_5O — HO = C_4H_4 = 28 G. Th. Aethylengas (332024 W. E.). So ist die Verbrennungswärme von $C_4H_6O_2$ = 46 G. Th. Alkohol (330464 W. E.) sehr nahe gleich der von $C_4H_6O_2$ — 2 HO = C_4H_4 = 28 G. Th. Aethylengas (332024 W. E.) und nicht weit entfernt von der von $C_4H_6O_2$ — CO_2 = C_3H_6 ≐ $^3/_2 C_2H_4$ = 24 G. Th. Sumpfgas (313512 W. E.). So kommt die Verbrennungswärme von $C_4H_4O_4$ = 60 G. Th. Essigsäure (210300 W. E.) der von $C_4H_4O_4$ — 4 HO = 4 C = 24 G. Th. Kohlenstoff (193920 W. E.) ziemlich nahe, und noch näher der von $C_4H_4O_4$ — 2 CO_2 = C_2H_4 = 16 G. Th. Sumpfgas (209008 W. E.) oder der von $C_4H_4O_4$ — CO_2 — HO = C_3H_3O = 29 G. Th. Aceton (211787 W. E.).

Hierher gehört auch [1]), dass die Verbrennungswärme einer Aetherart, welche sich aus einer Säure und einem Alkohol unter Ausscheidung von Wasser (eines vollständig verbrannten Productes) bildet, nahezu gleich ist der Summe der Verbrennungswärmen der zu der Bildung der Aetherart dienenden Mengen Säure und Alkohol. Die Verbrennungswärme von $C_6H_6O_4$ = 74 G. Th. essigsaurem Methyl (395308 W. E.) ist z. B. nahezu gleich der Summe (380124) der Verbrennungswärmen von $C_4H_4O_4$ = 60 G. Th. Essigsäure (210300 W. E.). und $C_2H_4O_2$ = 32 G. Th. Holzgeist (169824 W. E.); die Verbrennungswärme von $C_{12}H_{12}O_4$ = 116 G. Th. buttersaurem Aethyl (822556 W. E.) ist nahezu gleich der Summe (827400) der Verbrennungswärmen von $C_8H_8O_4$ = 88 G. Th. Buttersäure (496936 W. E.) und von $C_4H_6O_2$ = 46 G. Th. Alkohol (330464 W. E.).

Eine allgemeinere Gültigkeit ist indessen dem Satze, dass eine brennbare sauerstoffhaltige Verbindung bei ihrer Verbrennung so viel Wärme entwickele, wie der nach Abzug des Gehalts an Sauerstoff nebst der zur Bildung eines oder mehrerer Producte vollständiger Verbrennung nöthigen Menge anderer Bestandtheile bleibende Rest, nicht zuzugestehen. Die nach diesem Satze sich berechnenden Verbrennungswärmen vieler Körper weichen von den direct gefundenen in vielen Fällen mehr ab, als der Unsicherheit der der Rechnung zu Grunde liegenden Zahlen und der Versuchsresultate entspricht [2]). Namentlich aber spricht gegen diesen Satz in bestimmtester Weise der Umstand, dass die Verbrennungswärme einer sauerstoffhaltigen Verbindung überhaupt nicht lediglich von ihrer Zusammensetzung, wie diese durch die empirische Formel ausgedrückt ist, abhängt. Dies geht namentlich aus Favre und Silbermann's Bestimmungen der Verbrennungswärme für isomere Säuren und Aether hervor [3]); nach diesen Versuchen entwickelt bei der Verbrennung 1 G. Th.

Säuren $C_nH_nO_4$			Aether $C_nH_nO_4$		
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	3505 W. E.	Ameisens. Methyl	$C_4H_4O_4$	4197 W. E.
Buttersäure	$C_8H_8O_4$	5647 „	Essigs. Aethyl	$C_8H_8O_4$	6293 „
Valerians.	$C_{10}H_{10}O_4$	6439 „	Butters. Methyl	$C_{10}H_{10}O_4$	6799 „

[1]) Vgl. Berthelot in Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 341.
[2]) Vgl. Favre und Silbermann in Compt. rend. T. XXII, p. 483.
[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, pag. 442.

Die Aether entwickeln bei der Verbrennung mehr Wärme, als die isomeren Säuren.

Es bleibt noch unentschieden, ob die Verschiedenheiten in den Verbrennungswärmen, die für isomere Verbindungen von gleichem chemischen Charakter gefunden worden sind, wesentliche seien oder auf Zufälligkeiten (Unreinheit einzelner Präparate u. a.) beruhen. Favre und Silbermann[1]) fanden die Verbrennungswärmen für 1 G. Th.

Essigs. Methyl	$C_6H_6O_4$	5342 W. E.	Valerians. Methyl	$C_{12}H_{12}O_4$	7376 W. E.
Ameisens. Aethyl	„	5279 „	Butters. Aethyl	„	7091 „

Valerians. Aethyl	$C_{14}H_{14}O_4$	7835 W. E.
Essigs. Amyl	„	7971 „

Als wesentlich verschieden betrachten die genannten Forscher auch die bei der Verbrennung isomerer Kohlenwasserstoffe $C_{20}H_{16}$ frei werdenden Wärmemengen. Es entwickelt nach ihren Versuchen bei der Verbrennung 1 G. Th.

Tereben 10662, Terpentinöl 10852, Citronenöl 10959 W. E.

Für Verbindungen, die im Verhältniss der Polymerie zu einander stehen, haben Favre und Silbermann[2]) die Verbrennungswärmen sich ziemlich nahe kommend gefunden; doch betrachten dieselben die aus ihren Versuchen resultirenden Differenzen als wesentliche. Sie fanden die Verbrennungswärme

für 1 G. Th.	Aethylen	C_4H_4	= 11858 W. E.
„ 1 „	Amylen .	$C_{10}H_{10}$	= 11491 „
„ 1 „	Paramylen	$C_{20}H_{20}$	= 11303 „
„ 1 „	Ceten . .	$C_{32}H_{32}$	= 11055 „
„ 1 „	Metamylen	$C_{40}H_{40}$	= 10928 „

Die für 1 G. Th. Aceton $C_6H_6O_2$ gefundene Verbrennungswärme (7303 W. E.) kommt der für 1 G. Th. valeriansaures Methyl $C_{12}H_{12}O_4$ (7376 W. E.) und auch der für 1 G. Th. buttersaures Aethyl $C_{12}H_{12}O_4$ (7091 W. E.) gefundenen nahe.

Gewiss ist, das bei ähnlichen Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss, aber in verschiedener Menge im Vergleich zu dem vorhandenen Sauerstoff enthalten, die Verbrennungswärme um so kleiner ist, um je vorwaltender im Verhältniss zu den anderen Bestandtheilen der Sauerstoffgehalt ist. In solchen Reihen ähnlicher Verbindungen macht sich der Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Verbrennungswärme überhaupt um so weniger bemerklich, je mehr seine Menge gegen die der anderen Bestandtheile zurücktritt. Es zeigt sich dies z. B. bei der Vergleichung der Verbrennungswärme von je 1 G. Th.

Essigsäure	($C_4H_4O_4$)	3505 W. E.
Buttersäure	($C_8H_8O_4$)	5647 „
Palmitinsäure	($C_{32}H_{32}O_4$)	9316 „
Stearinsäure	($C_{36}H_{36}O_4$)	9716 „

[1]) Compt. rend. T. XXII, p. 441. — [2]) Daselbst p. 428.

Ameisensaurem Methyl .	($C_4 H_4 O_4$)	4197	W. E.
Ameisensaurem Aethyl .	($C_6 H_6 O_4$)	5279	„
Buttersaurem Methyl .	($C_{10} H_{10} O_4$)	6799	„
Buttersaurem Aethyl .	($C_{12} H_{12} O_4$)	7091	„
Wallrath	($C_{64} H_{64} O_4$)	10342	„

Essigsäure und Buttersäure haben dieselbe Differenz in ihren Formeln wie Palmitinsäure und Stearinsäure, aber bei den beiden ersteren Körpern ist die Differenz der Verbrennungswärmen gleicher Gewichtstheile viel grösser, als bei den beiden letzteren Körpern, wo überhaupt schon der Einfluss des Sauerstoffgehalts gegen den des Gehalts an brennbaren Bestandtheilen mehr zurücktritt. Dasselbe zeigt sich, wenn man die Differenzen der Verbrennungswärmen für ameisensaures Methyl und ameisensaures Aethyl und für buttersaures Methyl und buttersaures Aethyl mit einander vergleicht. — Je grösser die Menge der brennbaren Bestandtheile in diesen Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten enthalten, im Vergleich zu der des Sauerstoffs ist, um so mehr nähert sich ihre Verbrennungswärme der der Kohlenwasserstoffe, welche Kohlenstoff und Wasserstoff nach gleichen Aequivalenten enthalten. Von diesen Kohlenwasserstoffen geben, wie verschiedene Mengen elementarer Atome auch in einem Atom der Verbindung enthalten seien (d. i. wie verschiedene Mengen der Bestandtheile auch in demselben Raum der gas- oder dampfförmigen Verbindung enthalten sein mögen), gleiche Gewichte immer nahezu dieselbe Verbrennungswärme; die Verbrennungswärme von 1 G. Th. Aethylengas ($C_4 H_4$) ist z. B. = 11858 W. E., die von 1 G. Th. des flüssigen Amylens ($C_{10} H_{10}$) = 11491 W. E., die von 1 G. Th. des flüssigen Metamylens ($C_{40} H_{40}$) 10928 W. E. (vgl. die vollständigere Tabelle der Verbrennungswärmen solcher Kohlenwasserstoffe S. 464 und bezüglich der Unterschiede in diesen Verbrennungswärmen das zunächst Folgende). Diesen Verbrennungswärmen kommt die von 1 G. Th. Wallrath ($C_{64} H_{64} O_4$; 10342 W. E.) schon ziemlich nahe.

Einen allgemeinen Ausdruck für die Verbrennungswärme organischer Verbindungen hat man in mehrfacher Weise zu erhalten gesucht.— Favre und Silbermann[1]) haben für solche Verbindungen, die sich nach ihren Formeln in Eine Reihe stellen, die Reihe in welcher die Verbrennungswärmen stehen zu ermitteln gesucht. Für die Kohlenwasserstoffe $C_n H_n$ z. B., deren Verbrennungswärme sich in dem Masse etwas geringer ergab als das Aequivalent- oder Atomgewicht und die Dampfdichte grösser ist, fanden sie, dass die Verbrennungswärme von 1 G. Th. eines solchen Kohlenwasserstoffs in naher Uebereinstimmung mit den direct erhaltenen Versuchsresultaten ausgedrückt ist durch 11678,5 — n.18,74; die Verbrennungswärmen der Alkohole $C_n H_{n+2} O_2$ und die der Säuren $C_n H_n O_4$ stellen sich auch in Reihen, die indessen nicht so einfache arithmetische Reihen der ersten Ordnung sind.

Nordenskiöld[2]) geht in einem Versuche, die Verbrennungswärme flüssiger organischer Verbindungen theoretisch zu bestimmen,

[1]) Compt. rend. T. XXII, p. 483; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 480, 436, 439. — [2]) Öfversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar 1858, Nr. 3, S. 103, auch Poggend. Annal. CIX, S. 184.

davon aus, es müsse die bei der Verbrennung von 1 At. einer Verbindung $C_\alpha H_\beta O_\gamma$ — welches dabei $2\alpha + \beta - \gamma$ At. Sauerstoff verzehrt und α At. Kohlensäure und β At. Wasser bildet — freiwerdende Wärmemenge W gegeben sein durch die Gleichung:

$$W = (2\alpha + \beta - \gamma) . w(O) + w(C_\alpha H_\beta O_\gamma) - \alpha . w(CO_2) - \beta . w(HO),$$

wo $w(O)$, $w(C_\alpha H_\beta O_\gamma)$, $w(CO_2)$, $w(HO)$ die in 1 At. Sauerstoff, 1 At. der organischen Verbindung u. s. w. befindliche Wärmemenge bedeutet. Er glaubt weiter, als den Beobachtungen am Besten entsprechend, $w(C_\alpha H_\beta O_\gamma) = C \frac{M}{S}$ setzen zu können, wo C eine Constante, M das Atomgewicht, S das specifische Gewicht der organischen Verbindung bedeutet, und indem er mit Benutzung der vorliegenden Bestimmungen über die specifischen Gewichte und die Verbrennungswärmen von organischen Substanzen die Zahlenwerthe in obiger Gleichung zu bestimmen sucht, kommt er, $H = 1$ gesetzt und für Verbindungen vom Typus $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$, zu dem Ausdruck:

$$W = 58544 (2\alpha + \beta - \gamma) + 6946 \frac{M}{S} - 94856\,\alpha - 65480\,\beta,$$

nach welchem er für Säuren, Alkohole und Aetherarten die Verbrennungswärmen in naher Uebereinstimmung mit den von Favre und Silbermann gefundenen Werthen berechnet.

Wärmewirkungen bei Verbindung verschiedener Körper mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel. — Ueber die Wärmeentwickelung bei der Bildung anderer einfacherer Verbindungen, als der mit Sauerstoff, liegen weniger directe Bestimmungen vor[1]). Bezüglich der für solche Bestimmungen angewendeten Verfahrungsweisen erwähnen wir hier nur folgender. — Favre und Silbermann liessen in der Verbrennungskammer des S. 450 f. beschriebenen Apparates trocknes (im Dunkeln bereitetes und aufbewahrtes) Chlorgas in (stets etwas überschüssig zugeleite-

[1]) Andrews' Versuche über die bei Verbindung des Eisens und des Zinks mit Chlor, Brom und Jod frei werdende Wärme in d. Transactions of the R. Irish Acad. Vol. XIX, auch Poggend. Annal. Bd. LIX, S. 428; spätere genauere Versuche desselben über die Wärmewirkungen bei Verbindung verschiedener Metalle und des Phosphors mit Chlor in Philosoph. Magazine [3.] Vol. XXXII, p. 426, auch Poggend. Annal. Bd. LXXV, S. 244. Die zuverlässigeren Resultate sind in die oben stehende Tabelle aufgenommen; Quecksilber ergab solche in so fern nicht, als es sich mit Chlor dabei zu einem Gemenge von Quecksilberchlorid und Quecksilberchlorür vereinigte (1 G. Th. Chlor entwickelte hierbei 822 W. E.); Phosphor bildete mit dem Chlor Phosphorsuperchlorid $P\,Cl_5$, welchem etwas Phosphorchlorür $P\,Cl_3$ beigemengt war, und 1 G. Th. Phosphor entwickelte hierbei 3422, 1 G. Th. Chlor 607 W. E. — Versuche von Abria über die bei Verbindung des Wasserstoffs und des Phosphors mit Chlor frei werdende Wärme in Compt. rend. T. XXII, p. 372; 1 Liter (bei 0° C. und 0,760 Meter Druck gemessen) trocknes Wasserstoffgas entwickelt nach seinen Versuchen bei der Vereinigung mit 1 Liter trocknem Chlorgas 2151 W. E., 1 G. Th. Phosphor bei der Verbrennung in Chlorgas zu Phosphorsuperchlorid 3199 W. E. — Versuche über die bei Verbindung des Wasserstoffs und des Kupfers mit Chlor frei werdende Wärme von Favre und Silbermann in Compt. rend. T. XXVIII, p. 627; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIV, p. 399 u. T. XXXVII, p. 446; das für Wasserstoff gefundene Resultat ist in die obenstehende Tabelle aufgenommen; bei Versuchen, wo Kupfer auf trocknes Chlorgas einwirkte, entwickelte 1 G. Th. Kupfer bei der Bildung eines nach dem Aequivalentverhältniss $Cu_2\,Cl_2$ zusammengesetzten Productes 868 W. E.

tem) Wasserstoffgas verbrennen; der dabei entstandene Chlorwasserstoff wurde (nach dem Heraustreten aus dem Apparat) durch Absorption desselben in Wasser gesammelt und darin quantitativ bestimmt. — Zur Bestimmung der bei der Verbindung verschiedener Metalle mit Chlor freiwerdenden Wärme wurden bei Andrews' Versuchen die Metalle in Kügelchen aus sehr dünnem Glase eingeschlossen und diese dann in ein Glasgefäss gebracht, aus welchem die Luft durch trocknes Chlorgas verdrängt wurde. Das durch Abschmelzen des Zu- und des Ableitungsrohres gut verschlossene Glasgefäss wurde in ein kupfernes Calorimeter eingesenkt; durch rasche Erschütterung wurde das das Metall enthaltende Glaskügelchen zerbrochen, worauf die Verbrennung des Metalls im Chlorgas vor sich ging. Zur Bestimmung, wieviel Chlorgas bei der Verbrennung verzehrt war (bei den Versuchen war immer die ganze Menge des angewendeten Chlorgases verzehrt), wurde eine der abgeschmolzenen Röhren des Glasgefässes unter Wasser geöffnet und die Menge des in das Gefäss eintretenden Wassers bestimmt. Auf Zink und Kupfer wirkte das Chlor nur dann stark und rasch ein, wenn etwas Wasser in dem Glasgefäss enthalten war; von der ganzen Menge der unter diesen Umständen entwickelten Wärme wurde die (durch directe Versuche ermittelte) bei Lösung des wasserfreien Chlormetalls im Wasser freiwerdende in Abzug gebracht. — Nach diesen Versuchen entwickelt bei der Verbindung mit Chlor

			W.E.			W.E.
zu HGl	: 1 G. Th.	Wasserstoff	23783;	1 Aeq.	H = 1	G. Th. 23783
„ KGl	: 1 „	Kalium	2655;	1 „	K = 39,1	„ 103810
„ ZnGl	: 1 „	Zink	1529;	1 „	Zn = 32,6	„ 49844
„ CuGl	: 1 „	Kupfer	961;	1 „	Cu = 31,7	„ 30464
„ Fe_2Gl_3	: 1 „	Eisen	1745;	1 „	Fe = 28	„ 48861
„ $SnGl_2$	: 1 „	Zinn	1079;	1 „	Sn = 59	„ 63660
„ $AsGl_3$	: 1 „	Arsen	994;	1 „	As = 75	„ 74550
„ $SbGl_3$	: 1 „	Antimon	707;	1 „	Sb = 122	„ 86254

Sucht man hier wiederum auf, wieviel Wärme von dem Wasserstoff und den genannten Metallen bei der Ueberführung von 1 G. Th. Chlor in chemische Verbindung entwickelt wird, so findet man für die Verbindung

mit Wasserstoff	670 W.E.	mit Eisen	917 W.E.
„ Kalium	2924 „	„ Zinn	897 „
„ Zink	1404 „	„ Arsen	700 „
„ Kupfer	858 „	„ Antimon	811 „

also innerhalb sehr weiter Grenzen verschiedene Wärmewirkungen.

Stellt man aus der vorletzten Tabelle und der S. 452 ff. für die bei der Verbindung von Wasserstoff und Metallen mit Sauerstoff statthabenden Wärmewirkungen gegebenen Uebersicht die Wärmemengen zusammen, welche äquivalente Mengen Sauerstoff und Chlor bei Verbindung mit verschiedenen Substanzen entwickeln, so findet man:

Es geben		mit 1 G. Th. Wasserstoff	32,6 G. Th. Zink	31,7 G. Th. Kupfer	29.5 G. Th. Zinn [1]
8	G. Th. Sauerstoff	34462 W.E.	42413 W.E.	19147 W.E.	34426 W.E.
35,5	„ Chlor	23783 „	49844 „	30464 „	31830 „

[1]) Zu Zinnoxyd und Zinnchlorid.

Es ergeben sich hier die Wärmemengen, welche bei dem Zutreten äquivalenter Mengen Sauerstoff und Chlor zu demselben Körper frei werden, und die Differenzen zwischen denselben im Allgemeinen ungleich, und einfachere Beziehungen finden zwischen diesen Wärmemengen, soweit sich dieselben bei directen Verbindungen ermitteln liessen, nicht statt.

Favre und Silbermann [1]) haben die bei Verbindung von Metallen mit Chlor frei werdenden Wärmemengen in indirecter Weise, ähnlich wie dies für die indirecte Ermittlung der bei Verbindung von Metallen mit Sauerstoff frei werdenden Wärme S. 456 besprochen wurde, zu bestimmen gesucht. Für Metalle, welche die wässerige Chlorwasserstoffsäure zersetzen, ist dies möglich durch Bestimmung der hierbei sich zeigenden Wärmewirkung und Berücksichtigung der bei Zersetzung der wässerigen Chlorwasserstoffsäure gebunden werdenden Wärme; allgemeiner anwendbar ist das Verfahren, die bei Einwirkung eines Metalloxydes auf verdünnte wässerige Salzsäure frei werdende Wärme zu bestimmen und die der Bildung von Wasser, der Zersetzung des Oxydes und der Zersetzung der wässerigen Chlorwasserstoffsäure entsprechenden Wärmemengen in Rechnung zu ziehen; ferner ist noch die der Lösung eines wasserfreien Chlormetalls in Wasser entsprechende Wärmewirkung zu berücksichtigen, um die Wärmemenge zu erhalten, welche bei Verbindung eines Metalls mit Chlor zu wasserfreiem Chlormetall frei wird. Beispiele für solche Ermittlungen vgl. S. 480. — In indirecter Weise bestimmten die genannten Forscher auch die bei Verbindung von Wasserstoff oder Metallen mit Brom frei werdenden Wärmemengen, durch Ermittlung der Wärmewirkung bei Zersetzung des Bromwasserstoffs oder eines Brommetalls in wässeriger Lösung mittelst Chlor und Vergleichung derselben mit der der Bildung der correspondirenden Chlorverbindung entsprechenden Wärmewirkung; oder, indem sie ein Metalloxyd auf wässerige Bromwasserstoffsäure einwirken liessen und die hier statthabenden Wärmewirkungen, so wie dies für die Chlorverbindungen eben angedeutet wurde, in Rechnung zogen. Dieselben Verfahren dienten zur Bestimmung der Wärmemengen, die bei der Verbindung von Wasserstoff oder Metallen mit Jod frei werden. — Um kennen zu lernen, wieviel Wärme bei der Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff frei wird, liessen Favre und Silbermann Schwefelwasserstoffgas auf wässerige schweflige Säure einwirken ($SO_2 + 2\,SH + x\,aq. = 2\,HO + 3\,S + x\,aq.$), beobachteten die dabei stattfindende Wärmewirkung und brachten die der Bildung des Wassers und der Zersetzung der schwefligen Säure und ihrer Lösung in Wasser entsprechenden Wärmemengen in Rechnung; zur Ermittlung der bei Verbindung von Metallen mit Schwefel frei werdenden Wärme gab dann die Bestimmung der Wärmewirkungen bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässerige Alkalien und bei Einwirkung von Schwefelalkalimetallen oder Schwefelwasserstoff auf Lösungen von Metallsalzen Anhaltspunkte.

Es würde hier zu weit führen, alle die Einzelresultate dieser Versuche herzusetzen. Es mag genügen, folgende Zusammenstellung, wie

[1]) Compt. rend. T. XXVIII, p. 627; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 444, 484.

sie Favre und Silbermann gaben, für die von ihnen für die Verbindung von Wasserstoff und Metallen mit nicht metallischen Elementen indirect ermittelten Wärmemengen aufzunehmen; diese Zusammenstellung giebt die Wärmewirkungen in Wärmeeinheiten für Aequivalentgewichte [1]) der genannten Elemente, das Aequivalentgewicht des Wasserstoffs = 1 gesetzt. Es werden entwickelt, unter Bildung wasserfreier Verbindungen, bei der Vereinigung

	mit 1 Aeq.	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel	
von 1 Aeq.	Wasserstoff	34462	23783	9322	— 3606	2741	W.-E.
" " "	Kalium	?	100960	90188	77268	45638	"
" " "	Natrium	?	94847	?	?	?	"
" " "	Zink	42451	50296	?	?	20940	"
" " "	Eisen	37828	49651	?	?	17753	"
" " "	Kupfer	21885	29524	?	?	9133	"
" " "	Blei	27675	44730	32802	23208	9556	"
" " "	Silber	6113	34800	25618	18651	5524	"

Auf die Beziehungen, welche zwischen diesen Zahlen und den Verwandtschaftsgrössen existiren, so weit letztere aus Bildungs- und Zersetzungserscheinen erschlossen werden können, wird in dem Folgenden (S. 487) noch hingewiesen werden.

Favre und Silbermann sind der Ansicht, dass die bei Bildung von Verbindungen stattfindenden Wärmewirkungen richtiger vergleichbar sind, wenn man die Verbindungen als in Wasser gelöste betrachtet, d. h. als Wärmewirkungen die Summen der Wärmewirkungen bei der Bildung der wasserfreien Verbindungen und bei der Lösung derselben in Wasser vergleicht. Sie geben hierfür folgende Zusammenstellung: es werden entwickelt, unter Bildung in Wasser gelöster Verbindungen, bei der Vereinigung

	mit 1 Aeq.	Sauerstoff	Chlor	Brom	Jod	Schwefel	
von 1 Aeq.	Wassserstoff	?	40192	28404	15004	?	W.-E.
" " "	Kalium	76238	97091	85678	72479	50969	"
" " "	Natrium	73510	94326	82616	69143	48340	"
" " "	Zink	?	56567	?	?	?	"
" " "	Eisen	?	53350	?	?	?	"
" " "	Kupfer	?	34500	?	?	?	"

Favre und Silbermann bezeichnen die Wärmemengen, welche bei dem Eingehen äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener Substanzen in chemische Verbindungen entwickelt werden, als Wärmeentwickelungs-Aequivalente (*équivalents calorifiques*). Sie heben hervor, dass für correspondirende Paare von Verbindungen — z. B. für Kaliumoxyd u. Natriumoxyd und Kaliumchlorid u. Natriumchlorid, oder für Kaliumchlorid u. Kaliumbromid und Natriumchlorid u. Natriumbromid — die Differenz (sie nennen sie den Modulus) der Wärmeentwickelungs-Aequivalente für den gelösten Zustand sich sehr annähernd gleich ergiebt. Die allgemeine Gültigkeit dieser Regelmässigkeit vorausgesetzt, würde also bei der Ueberführung in Lösung befindlicher Oxyde in gelöst bleibende Chloride für dieselbe Menge des in Verbindung eintretenden Chlors stets dieselbe Wärmewirkung stattfinden, welches auch das vorhandene Metall sei; und bei der Ersetzung

[1]) Favre und Silbermann sind bei der Berechnung dieser Zusammenstellung theilweise von etwas anderen Annahmen für die Aequivalentgewichte, als sie sonst in diesem Artikel gemacht sind, ausgegangen; aber die Unterschiede sind unerheblich.

eines Metalls *A* durch ein anderes *B* in löslichen Verbindungen (so dass die der Zersetzung unterliegende Verbindung gelöst war und die sich neu bildende gelöst bleibt) würde immer dieselbe Wärmewirkung eintreten, in Verbindung mit welchem Element auch *A* durch *B* ersetzt werde.

Die Wärmewirkungen, welche die Vereinigung zusammengesetzter Körper begleiten, — namentlich die Vereinigung von Basen mit Wasser zu Hydraten nach bestimmten Verhältnissen und zu Lösungen, die Vereinigung von Basen mit Säuren zu Salzen, die Vereinigung von Säuren mit Wasser, die Vereinigung von Salzen mit Wasser — sind der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen. Es boten diese im Anfang namentlich in der Beziehung Unsicherheit, dass man die bei einem chemischen Vorgang — der Verbindung einer Base mit einer Säure z. B. — beobachtete Wärmewirkung als die ausschliesslich diesem Vorgang entsprechende betrachtete, während er doch begleitet sein kann von Ausscheidung oder Bindung von Hydratwasser, von Ausscheidung oder Lösung einer festen Substanz, und die diesen begleitenden Erscheinungen entsprechenden Wärmewirkungen in Rechnung zu nehmen sind [1]). Später hat man die einem gewissen chemischen Vorgang wirklich entsprechende Wärmewirkung von den den begleitenden Vorgängen entsprechenden Wärmewirkungen zu sondern gesucht, oder mindestens die Wärmewirkungen bei analogen Vorgängen für vergleichbare Umstände bestimmt.

Die bei der Verbindung von Basen mit Wasser zu Hydraten nach bestimmten Verhältnissen frei werdenden Wärmemengen ermittelten Favre und Silbermann [2]) in indirecter Weise, durch Vergleichung der Wärmemengen, die bei Einwirkung eines gewissen Gewichtes wasserfreien Oxydes und bei Einwirkung des gleichen Gewichtes desselben Oxydes mit Wasser zu Hydrat verbunden auf verdünnte Salzsäure entwickelt werden. So fanden sie z. B. die Wärmeentwickelung bei dem Uebergang

von 1	G.-Th.	Kalk in Kalkhydrat	= 144	W. E.
„	„	„ Baryt in Barythydrat	= 191	„
„	„	„ Strontian in Strontianhydrat	= 247	„

Aber von diesen Zahlen sind nur die beiden letzteren unter sich vergleichbar: sie sind der Ausdruck der Wärmewirkung bei der Hydratbildung und der Lösung des entstandenen Hydrats in Wasser; während die erste Zahl der Ausdruck der Wärmewirkung für den Uebergang des Kalks in ein starres Hydrat ist und also hier die dem Uebergang des Wassers in den starren Zustand entsprechende Wärmewirkung mit inbegriffen ist.

Eine sehr grosse Zahl von Bestimmungen liegt vor für die Wärmewirkungen bei Vereinigung von Säuren mit Basen zu Salzen. Hess glaubte (1841) nach seinen ersten Versuchen [3]) hier-

[1]) Darauf hat namentlich Graham aufmerksam gemacht in Philosoph. Magazine [3.] Vol. XXII, p. 329, auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 152.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 434.

[3]) Poggend. Annal. Bd. L, S. 385 u. Bd. LII, S. 97; im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 117 u. Bd. XL, S. 137.

über annehmen zu können, dass dieselbe Quantität der nämlichen Säure bei der Neutralisation mit verschiedenen Basen gleichviel Wärme entwickele. Andrews [1]) schloss aus fast gleichzeitig veröffentlichten Versuchen im Gegentheil, dass dieselbe Quantität der nämlichen Base bei der Neutralisation durch verschiedene Säuren gleichviel Wärme entwickele; ferner, dass bei Umwandlung eines neutralen Salzes durch Verbindung mit mehr Säure zu einem sauren Salz keine Wärmewirkung stattfinde, während bei Umwandlung eines neutralen Salzes durch Verbindung mit mehr Base zu einem basischen Salz Wärme frei werde. Hess hat später (1842) noch [2]) einige Bestimmungen der bei Salzbildungen statthabenden Wärmewirkungen mitgetheilt. Aber eine vorzugsweise grosse Zahl solcher Bestimmungen, zugleich mit der Ermittlung der bei dem Uebergang von wasserfreien Salzen in Hydrate und bei der Lösung von Salzen statthabenden Wärmewirkungen, hat Graham [3]) (1843 u. 1844) veröffentlicht; es ergab sich namentlich, dass der von Hess aufgestellte Satz: ein Aequivalent einer und derselben Säure entwickele mit einem Aequivalent irgend einer Base stets dieselbe Menge Wärme, unbegründet ist, und der von Andrews aufgestellte: ein Aequivalent einer und derselben Base entwickele mit einem Aequivalent irgend einer Säure stets dieselbe Menge Wärme, auch des Beweises entbehrt. Dann wurden bekannt die Versuche von Favre und Silbermann [4]) (1847); dann eine weitere Mittheilung von Andrews [5]) (1849), in welcher er den von ihm für die Wärmewirkung bei der Bildung neutraler Salze aufgestellten Satz als doch im Wesentlichen für solche Säuren, die zur Neutralisirung der alkalischen Eigenschaften von Basen hinlänglich stark sind, gültig aufrecht zu halten suchte. Zuletzt noch hat Thomsen [6]) (1854) über die bei der Vereinigung von Säuren mit Basen frei werdende Wärme Versuche veröffentlicht. Es kann hier nicht auf eine Zusammenstellung aller bei diesen Untersuchungen erhaltenen Zahlenresultate eingegangen werden [7]). Es mögen hier nur einige Resultate angegeben werden, welche, wenn auch theilweise auf indirectem Wege abgeleitet, doch in der Beziehung, dass sie im Allgemeinen mittelst des gleichen Apparats, von denselben Beobachtern und überhaupt möglichst für dieselben Umstände ermittelt sind, als vorzugsweise unter sich vergleichbar erscheinen. Die folgenden Zahlenwerthe sind die von Favre und Silbermann [8]) gegebenen.

Bei der Vereinigung von Säuren und Basen sind bezüglich der Wärmewirkung die Fälle zu unterscheiden, wo ein im vorhandenen Wasser gelöst bleibendes und wo ein sich unlöslich ausscheidendes

[1]) Poggend. Annal. Bd. LIV, S. 208. — [2]) Poggend. Annal. Bd. LVI, S. 465 u. 593. — [3]) Philosoph. Magazine [3.] Vol. XXII, p. 329 (auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 152) u. Vol. XXIV, p. 1; im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 178. — [4]) Compt. rend. T. XXIV, p. 1081; im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 203. — [5]) Report of the 19. Meeting of the British Association for the Advancement of Science, p. 63; Philosoph. Magazine [3.] Vol. XXXVI, p. 511; Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 469; im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 210 u. Bd. LXXVI, S. 160. — [6]) Poggend. Annal. Bd. XCI, S. 83 u. Bd. XCII, S. 34; im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, 178. — [7]) Die Verfahrungsweisen, deren sich die genannten Forscher bei ihren Untersuchungen bedienten, finden sich in den citirten Abhandlungen beschrieben. Ueber ein von Hess für solche Bestimmungen angegebenes Verfahren vergl. Poggend. Annal. Bd. LXVI, S. 58. — [8]) In der definitiven Redaction ihrer Untersuchungen, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 415 u. 490, im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 157 u. 168.

Salz entsteht. In der folgenden Tabelle sind die Wärmemengen angegeben, welche bei der Vereinigung der Aequivalentgewichte verschiedener Basen mit Säuren zu neutralen Salzen frei werden, und zwar zu löslichen Salzen, bei Gegenwart von viel Wasser, unter Anwendung so verdünnter Lösungen der Säure und (im Falle, dass diese löslich ist, der Base), dass ein weiterer Zusatz von Wasser keine Wärmewirkung mehr hervorbringt. Es werden frei unter diesen Umständen bei der Verbindung

mit 1 Aeq.	Schwefelsäure	Salpetersäure	Salzsäure	Essigsäure	
von 1 Aeq. Kali	16083	15510	15656	13973	W.-E.
" " " Natron	15810	15283	15128	13600	"
" " " Ammoniumoxyd[1])	14690	13676	13536	12649	"
" " " Baryt		15360	15306	13262	"
" " " Kalk		16943	16982	14675	"
" " " Magnesia	14440	12840	13220	12270	"
" " " Manganoxydul	12075	10850	11235	9982	"
" " " Zinkoxyd	10455	8323	8307	7720	"
" " " Cadmiumoxyd	10240	8116	8109	7546	"
" " " Kupferoxyd	7720	6400	6416	5264	"
" " " Nickeloxydul	11932	10450	10412	9245	"
" " " Kobaltoxydul	11780	9956	10374	9272	"
" " " Bleioxyd		9240		7168	"
" " " Silberoxyd		6206		?	"

[1]) $NH_4O = NH_3 + HO$, die in den Ammoniaksalzen an der Stelle von KO in den Kalisalzen oder von NaO in den Natronsalzen enthaltene Atomgruppe.

mit 1 Aeq.	Brom-, wasserstoffsäure	Jod- wasserstoffsäure	Phosphorsäure $HO.PO_5$	Phosphorsäure $2HO.PO_5$	Phosphorsäure $3HO.PO_5$	Ameisensäure	
von 1 Aeq. Kali	15510	15698	16168	16920	17766	?	W.-E.
" " " Natron	15159	15097	15407	15655	?	13308	"

mit 1 Aeq.	Valeriansäure	Citronsäure	Oxalsäure	Weinsäure	Kohlensäure	Schwefelwasserstoffsäure	
von 1 Aeq. Kali	?	13658	14156	13425	12878	6477	W.-E.
" " " Natron	13500	13178	13752	12651	?	6550	"

mit 1 Aeq.	Eisenoxydul $= FeO$	Eisenoxyd $= \frac{1}{3}(Fe_2O_3)$	Thonerde $= \frac{1}{3}(Al_2O_3)$
von 1 Aeq. Schwefelsäure $= SO_3$	10872	6736	10948 W.-E.

Den vorausgehenden Bestimmungen sind nicht direct vergleichbar die Wärmewirkungen, welche bei der Vereinigung von Oxyden mit Säuren zu unlöslichen Salzen gefunden worden sind. Es werden frei bei der Verbindung

mit 1 Aeq.	Schwefelsäure	Salzsäure
von 1 Aeq. Baryt	20693	
" " " Kalk	18754	
" " " Bleioxyd	11362	11273
" " " Silberoxyd		22968

Aus den oben gegebenen Zahlen geht hervor, dass im Allgemeinen bei der Lösung eines Oxydes in wässeriger Schwefelsäure etwas mehr Wärme entwickelt wird, als bei der Lösung in Salpetersäure oder Salzsäure. Die durch die letzteren Säuren, und auch durch Bromwasserstoffsäure und durch Jodwasserstoffsäure, mit einer und derselben Menge eines Oxydes unter Bildung eines gelöst bleibenden Salzes entwickelten Wärmemengen sind unter sich nahezu gleich. Die durch Essigsäure entwickelte Wärmemenge ist kleiner; nahezu dieselbe Wärmemenge wie durch Essigsäure wird auch durch Ameisensäure, Valeriansäure oder Oxalsäure entwickelt. — Bildet sich ein unlösliches

Salz, so ist die entwickelte Wärmemenge grösser, als sie sein würde, wenn das Salz löslich wäre [1]). Mit Salpetersäure und mit Salzsäure entwickelt bei der Bildung löslicher Salze dieselbe Basis nahezu dieselbe Wärmemenge; aber dieselbe Gewichtsmenge Silberoxyd entwickelt bei der Einwirkung von Salzsäure, wo sich unlösliches Chlorsilber bildet, eine viel grössere Wärmemenge als bei der Einwirkung von Salpetersäure, wo sich ein lösliches Salz bildet und in dem vorhandenen Wasser gelöst bleibt (1 Aeq. Silberoxyd entwickelt bei Einwirkung von wässeriger Salpetersäure nur 6206 W.E., bei Einwirkung von Salzsäure aber 22968 W. E.).

Bei der Bildung von Salzen, die gelöst bleiben, geben äquivalente Gewichtsmengen verschiedener Basen auch verschiedene Wärmewirkungen, die Alkalien z. B. mehr Wärme als die Oxyde schwerer Metalle. Eine Base, welche mit Einer Säure mehr Wärme entwickelt als eine andere Base, zeigt dies im Allgemeinen auch mit einer anderen Säure. (Die entsprechenden Glieder je zweier Horizontalreihen der S. 472 stehenden Tabelle geben sich ziemlich nahe kommende Differenzen; ebenso wie die entsprechenden Glieder je zweier Verticalreihen.) Die äquivalenten Mengen zweier Oxyde, welche mit derselben Menge Einer Säure nahezu dieselben Wärmemengen entwickeln, thun dieses annähernd auch mit derselben Menge einer anderen Säure; stets aber vorausgesetzt, dass die sich bildenden Salze gelöst bleiben. — Die Bildung eines unlöslichen Salzes ist auch hier wieder von vermehrter Wärmeentwickelung begleitet; 1 Aeq. Kupferoxyd und 1 Aeq. Silberoxyd entwickeln z. B. bei der Einwirkung wässeriger Salpetersäure nahezu gleiche Wärmengen, aber bei der Einwirkung wässeriger Salzsäure entwickelt 1 Aeq. Kupferoxyd unter Bildung von löslichem Kupferchlorid 6416 W.E., während 1 Aeq. Silberoxyd unter Bildung von unlöslichem Chlorsilber 22968 W.E. giebt.

Wirken auf neutrale Salze weitere Mengen Säure ein, so zeigt sich, wenn sich ein saures Salz bildet, Wärmeentwickelung als Folge dieser Verbindung. Aber wenn die Einwirkung bei Gegenwart einer sehr grossen Menge Wasser stattfindet, kann durch die letztere die Bildung des sauren Salzes verhindert werden. Bei Zusatz von 2 Aeq. Schwefelsäure in stark verdünnter wässeriger Lösung (so dass nicht schon durch weitere Verdünnung mit Wasser Wärme frei wird) zu 1 Aeq. Kali, gleichfalls in viel Wasser gelöst, wird nicht mehr Wärme frei, als der Bildung des neutralen Salzes entspricht; in der verdünnten wässerigen Lösung ist nämlich neben neutralem schwefelsaurem Kali wässerige Schwefelsäure enthalten, während in der hinreichend concentrirten Flüssigkeit zweifach-schwefelsaures Kali neben Wasser enthalten sein kann.

Bei der Mischung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit schwefelsaurem Kali oder von schwefelsaurer Thonerde mit schwefelsauren Al-

[1]) Die Wärmemenge, welche bei der Bildung eines unlöslichen Salzes frei wird, kann eine etwas verschiedene sein, wenn dieses Salz in verschiedenen Modificationen den festen Zustand annehmen kann. Dass z. B. bei der Bildung der verschiedenen dimorphen Modificationen des kohlensauren Kalks ungleiche Mengen Wärme frei werden, lehren die bei der Zersetzung derselben erhaltenen Resultate; vergl. S. 482. Ueberhaupt müssen bei der Bildung verschiedener Modificationen derselben Verbindung, für welche man annehmen muss, dass sie ungleiche Mengen Wärme in sich enthalten (vergl. S. 446), ungleiche Mengen Wärme frei werden.

kalien unter Anwendung von so viel Wasser, dass Alles gelöst bleibt, tritt keine Wärmewirkung als Anzeige der Bildung eines Doppelsalzes ein.

Auch über die Wärmewirkungen bei der Mischung zweier Körper nach veränderlichen Verhältnissen liegen zahlreiche Untersuchungen vor [1]). Bei der Mischung von Säuren mit Wasser wird z. B. Wärme frei; namentlich ist die Wärmeentwickelung, welche bei der Mischung des s. g. Schwefelsäurehydrats $HO . SO_3$ mit Wasser statthat, vielfach untersucht worden. Von den in dieser Beziehung gefundenen Resultaten mögen folgende hier Platz finden; es werden nach Favre und Silbermann's Bestimmungen frei bei der Mischung von 1 G. Th. $HO . SO_3$

[1]) Wir stellen im Folgenden die wichtigsten Aufsätze über die bei der Mischung von Säuren mit Wasser und der Lösung von Alkalien und Salzen stattfindenden Wärmewirkungen zusammen; auf einzelne Publicationen kommen wir in dem Folgenden noch besonders zurück. — Ueber die Wärmewirkungen beim Mischen von Säuren mit Wasser vergl. namentlich: G. G. Schmidt in Gren's neuem Journ. d. Phys. Bd I, S. 192 (hier auch Bestimmungen über die Wärmeentwicklung beim Mischen von Wasser mit Alkohol). — Hess in Poggend. Annal. Bd. XLVII, S. 210, auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 79; ferner Poggend. Annal. Bd. L, S. 385 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 117) u. Bd. LIII, S. 535 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 174); ferner Poggend. Annal. Bd. LVI, S. 465 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 176). — Graham in Philosoph. Magazine [3.] Vol. XXII, p. 329 u. Vol. XXIV, p. 1, auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 152 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 178). — Abria in Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 167 u. in Compt. rend. T. XXII, p. 372. — Favre u. Silbermann in Compt. rend. T. XXIV, p. 1081 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 202) u. Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 406. — Thomsen in Poggend. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 349 u. Bd. XC, S. 261 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 141). — Favre u. Quaillard in Compt. rend. T. L, p. 1150. — Favre in Compt. rend. T. LI, p. 316 (hier auch Bestimmungen der beim Mischen von Wasser mit Alkohol und mit Glycerin und der beim Mischen von Essigsäure mit Alkohol und mit Glycerin sich zeigenden Wärmewirkungen). — Ueber die Wärmewirkungen bei dem Uebergang von Alkalien in Hydrate und dem Lösen derselben in Wasser: Hess in Poggend. Annal. Bd. LII, S. 97. — Thomsen in Poggend. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 349 u. Bd. XC, S. 261 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 141). — Ueber die Wärmewirkungen beim Lösen von Salzen in Wasser: Aeltere Versuche von Walker in L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 264. — Untersuchungen von Karsten in den Schriften der Berliner Akademie 1841 (die Resultate auch in L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 264). — Thomson in Records of gen. Science 1836 Juli, auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIII, S. 176 (die Resultate daselbst S. 265). — Graham in Philosoph. Magazine [3.] Vol. XXII, p. 329 u. Vol. XXIV, p. 1, auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 152 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd, LII, S. 179). — Chodnew im Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 116. — Favre u. Silbermann in Compt. rend. T. XXIV, p. 1081 (im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 204) und Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 413 (im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 157). — Andrews in Philosoph. Magazine [3.] Vol. XXXVI, p. 511, auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 469 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 160). — Person in Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 437 u. 448 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 136 u. 139). — Favre u. Quaillard in Compt. rend. T. L, p. 1150. — Favre in Compt. rend. T. LI, p. 316 (hier auch Bestimmungen der beim Lösen von Salzen in Alkohol stattfindenden Wärmewirkungen).

mit dem ersten ¼ Aeq. Wasser[1])	18,8	W.E.
„ „ zweiten ¼ „ „	17,2	„
mit dem ersten ½ Aeq. Wasser	36,7	W.E.
„ „ zweiten ½ „ „	28,3	„
mit 1 Aeq. Wasser	64,7	W.E.
„ 2 „ „	94,6	„
„ 3 „ „	111,9	„
„ 4 „ „	122,2	„
„ 5 „ „	130,7	„
„ 6 „ „	136,2	„
„ 7 „ „	141,8	„
„ 8 „ „	145,1	„
„ 9 „ „	148,5	„
„ 10 „ „	148,4	„
„ 20 „ „	148,6	„

[1]) Die Aequivalentgewichte von $HO.SO_3$ und HO verhalten sich wie 49 zu 9; für 1 G.Th. $HO.SO_3$ ist somit 0,1837 G.Th. die 1 Aeq. Wasser ausdrückende Menge.

Diese Zahlen zeigen, dass bei wiederholtem Zusatz gleicher Mengen Wasser zu Schwefelsäurehydrat die ersten Portionen Wasser grössere Mengen Wärme entbinden, als die späteren. Ueber eine gewisse Grenze hinaus ändert die Vergrösserung der zugesetzten Menge Wasser Nichts mehr an der entwickelten Wärmemenge; die bei Mischung von 1 Aeq. $HO.SO_3$ mit 9 Aeq. Wasser entwickelte Wärmemenge ist nicht merklich kleiner als die bei Mischung mit grösseren Mengen Wasser frei werdende. Die Wärmewirkung ist, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler, im Ganzen genommen dieselbe, man mag eine gewisse Menge Wasser auf eine Quantität Schwefelsäure auf einmal oder in allmälig zugesetzten Portionen einwirken lassen; aber im ersteren Falle ist die Wirkung intensiver, während im letzteren in den Zwischenräumen zwischen den aufeinander folgenden Zusätzen die bereits entwickelte Wärme mindestens theilweise sich (an die Umgebung des die Mischung enthaltenden Gefässes) weiter verbreiten kann. Je mehr Wärme durch die Schwefelsäure bei vorgängigem Zusatz von etwas Wasser schon entwickelt wurde, um so weniger Wärme wird bei noch weiterem Zusatz von Wasser frei[2]).

Beträchtliche Wärmeentwickelungen finden statt, wenn ein Gas mit starker Affinität und in grosser Menge durch Wasser absorbirt wird; es macht sich dann sowohl die bei der Bildung der Verbindung (wenn auch nur einer nach veränderlichen Verhältnissen) statthabende Wärmewirkung geltend, als auch die Wärme, die, um den Gaszustand behaupten zu lassen, bis dahin latent war und bei der Bildung einer Flüssigkeit frei wird. Es entwickelt z. B., gleichfalls nach Favre und Silbermann, bei der Absorption durch Wasser:

1	G. Th.	Chlorwasserstoff	450	W.E.
1	„	Bromwasserstoff	236	„
1	„	Jodwasserstoff	148	„
1	„	schweflige Säure	120	„
1	„	Ammoniak	514	„

[2]) So auch entwickelt verdünnte Schwefelsäure zu Kalilösung gesetzt unter sonst gleichen Umständen weniger Wärme, als concentrirte Schwefelsäure, und zwar um so viel weniger, je mehr Wärme schon durch den vorgängigen Zusatz von Wasser frei geworden war.

Diese Wärmewirkungen sind ohne Zweifel auch etwas verschieden, je nachdem die Absorption in nur wenig Wasser statthat (so dass eine concentrirte Flüssigkeit entsteht, welche bei weiterer Verdünnung mit Wasser noch Wärme frei werden lassen kann) oder in einer grossen Menge Wasser [1]).

Bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen findet in der überwiegend grossen Mehrzahl der Fälle Temperaturerhöhung statt. Bei der Vereinigung eines starren Körpers mit einer Flüssigkeit zu einer starren Verbindung nach festem Verhältniss wird die Wärmewirkung noch durch das Freiwerden der bis dahin latenten Flüssigkeitswärme gesteigert; so z. B. bei der Vereinigung wasserfreier Oxyde oder Salze mit Wasser zu starren Hydraten. Bei der Vereinigung eines starren Körpers mit einem anderen starren Körper oder einer Flüssigkeit zu einer flüssigen Verbindung nach veränderlichen Verhältnissen tritt in den meisten Fällen Temperaturerniedrigung ein, und daran hat ohne Zweifel das Latentwerden von Wärme bei dem Uebergang des starren Aggregatzustandes in den flüssigen Antheil; Temperaturerniedrigung zeigt sich z. B. fast stets bei der Auflösung der Hydrate von Salzen oder solcher Salze, die (bei der Versuchstemperatur) keine Hydrate bilden, in Wasser oder in wässerigen Säuren, oder bei dem Zusammenbringen von Weingeist und Schnee u. a. [2]). So z. B. wird nach Favre und Silbermann's Angaben bei dem Lösen von je 1 G. Th. der folgenden krystallisirten Salze in überschüssigem Wasser die angegebene Zahl von Wärmeeinheiten gebunden:

Schwefels. Kali	35	Chlorkalium	52	Salpeters. Kali	71
„ „ Natron	49	Chlornatrium	9	„ „ Natron	46
„ „ Ammoniak	11	Chlorammonium	65	„ „ Ammoniak	66
„ „ Zinkoxyd	15	Chlorcalcium	16	„ „ Kalk	27
„ „ Eisenoxydul	12	Chlorbarium	17	„ „ Strontian	41
		Chlorstrontium	25	„ „ Bleioxyd	15
Schwefels. Thonerde-Kali	23			„ „ Silberoxyd	31
„ „ Thonerde-Ammoniak	19	Schwefels. Eisenoxydul-Kali	22		

Die bei solchen Lösungen stattfindenden Wärmewirkungen sind indessen, für gleiche Mengen eines und desselben Salzes und das nämliche Lösungsmittel keineswegs unter allen Umständen constant. Es wird dies in dem zunächst Folgenden erörtert werden.

Wenn bei der Vereinigung eines starren und eines flüssigen Körpers flüssige Verbindungen nach festen und nach veränderlichen Verhältnissen gleichzeitig gebildet werden, so zeigen sich beiderlei Wärmewirkungen (die Temperaturerhöhung durch Bildung einer Verbindung nach festem Verhältniss, und die Temperaturerniedrigung durch Lösung der lezteren in dem Ueberschuss des flüssigen Körpers nach veränderlichem Verhältniss) zusammen, compensiren sich theilweise, und nur ihre Differenz wird bemerkbar. So verbindet sich das wasserfreie Kali mit Wasser unter Feuererscheinung, und das einfach-gewässerte Kali, KO.HO, bringt noch bei dem Lösen in Wasser beträchtliche Erwärmung hervor; aber die Verbindung des Kalis mit möglichst viel Was-

[1]) Abria fand die bei der Absorption von 1 G. Th. Chlorwasserstoff in Wasser frei werdende Wärme = 392 W. E.

[2]) Vgl. Kältemischungen im IV. Bd. dieses Handwörterbuchs, S. 210.

ser nach festem Verhältniss $KO . 5HO$ löst sich in Wasser unter starker Erkaltung. Wasserfreies Chlorcalcium verbindet sich mit Wasser unter Wärmeentwickelung zu $CaCl + 6HO$, letztere Verbindung löst sich in Wasser unter Erkaltung. Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd erhitzt sich stark bei dem Vereinigen mit Wasser zu der Verbindung $CuO . SO_3 + 5HO$, aber bei dem Lösen der letzteren, des krystallisirten Kupfervitriols, in mehr Wasser tritt Temperaturerniedrigung ein. Löst man wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd in viel Wasser, so wird Wärme frei, aber weniger als wenn auf das wasserfreie Salz die gerade zur Bildung von $CuO . SO_3 + 5HO$ nöthige Menge Wasser einwirkt; nämlich um so viel weniger, als bei der Auflösung der lezteren wasserhaltigen Verbindung in dem überschüssigen Wasser gebunden wird.

Bei der Vereinigung der concentrirten Schwefelsäure mit Schnee zu verdünnter Schwefelsäure kann, je nach dem Mengenverhältniss, starke Erhitzung oder starke Abkühlung eintreten; bei der Einwirkung von 4 G. Th. Säure auf 1 G. Th. Schnee überwiegt die durch die Vereinigung entwickelte Wärme die bei dem Schmelzen des Schnees latent werdende, und es tritt starke Erhitzung ein, während bei der Einwirkung von 1 G. Th. Säure auf 4 G. Th. Schnee die bei dem Schmelzen des letzteren latent werdende Wärme überwiegt und starke Erkaltung eintritt.

Bei der Lösung der Hydrate von Salzen oder solcher Salze, welche keine Hydrate bilden, in Wasser beruht indessen, wie dies die Untersuchungen von Person nachgewiesen haben (die folgenden Bestimmungen sind von diesem Forscher ausgeführt), keineswegs die ganze Wärmewirkung (Abkühlung) auf dem Latentwerden von Wärme in Folge des Uebergangs des Salzes aus dem starren in den flüssigen Zustand. Es geht dies schon daraus hervor, dass die bei der Lösung eines Salzes in Wasser gebunden werdende Wärmemenge im Allgemeinen verschieden ist von der latenten Schmelzwärme des Salzes. Bei dem Schmelzen von 1 G. Th. salpetersaurem Kali für sich werden 49 W. E. latent, aber bei dem Lösen derselben Menge dieses Salzes in dem 20fachen Gewicht Wasser von 20° C. werden 81 W. E. gebunden; die latente Schmelzwärme von 1 G. Th. krystallisirtem Chlorcalcium ($CaCl + 6HO$) ist = 41 W. E., aber die Wärmebindung bei dem Lösen in 12 G. Th. Wasser von 8° C. nur = 19 W. E.

Die Wärmemenge, welche bei solchen Lösungen gebunden wird, ist auch verschieden je nach der Temperatur des angewendeten Wassers; sie ist um so kleiner, je wärmer das Wasser ist. Es beträgt diese Wärmemenge bei dem Lösen von 1 G. Th. salpetersaurem Kali

in 10 G. Th. Wasser	von	5,5° C.	82,0 W. E.
„ 10 „ „	„	23,8° „	76,7 „
„ 20 „ „	„	5,7° „	86,4 „
„ 20 „ „	„	19,7° „	80,5 „

1 G. Th. Chlornatrium lässt bei der Lösung in der 7,28fachen Menge Wasser von 0,2° C. 18,7 W. E., von 10,3° C. 14,9 W. E., von 17,1° C. 13,5 W. E. gebunden werden; bei dem Lösen von Chlornatrium in der 7,28fachen Menge Wasser von 70° C. tritt gar keine Temperaturerniedrigung ein [1]).

[1]) Hiermit kann in Zusammenhang stehen, dass Graham (Philosoph. Maga-

Ferner ist die Menge der bei Salzlösungen gebunden werdenden Wärme (mindestens innerhalb gewisser Grenzen) verschieden je nach der Menge des Lösungsmittels; sie ist meistens grösser, wenn diese grösser ist [1]). Bei der Lösung von 1 G. Th. salpetersaurem Kali in 10 G. Th. Wasser von 5,5° C. werden 80,2, bei der Lösung in 20 G. Th. Wasser von nahezu derselben Temperatur (5,7° C.) werden 86,4 W. E. gebunden; bei der Lösung von 1 G. Th. salpetersaurem Natron in 5 G. Th. Wasser von 22,7° C. 47,1 W. E., bei der Lösung in 20 G. Th. Wasser von derselben Temperatur 55,7 W. E.; bei der Lösung von 1 G. Th. Chlornatrium in 7,28 G. Th. Wasser von 13,8° C. 14,2 W. E., bei der Lösung in 14,77 G. Th. Wasser von derselben Temperatur 18,8 W. E. Bei der Lösung von krystallisirtem Chlorcalcium in Wasser tritt hingegen eine um so stärkere Abkühlung ein, je weniger Wasser zur Lösung angewendet wird; nur bei Anwendung von Wassermengen, die mindestens das 12fache von dem Gewichte des Chlorcalciums betragen, zeigt sich die Wärmemenge, die gebunden wird, constant und unabhängig von der Wassermenge. — Im Zusammenhange damit, dass bei der Lösung vieler Salze in mehr Wasser mehr Wärme gebunden wird, als bei der Lösung in wenig Wasser, steht es auch, dass bei dem Verdünnen einer concentrirten Lösung dieser Salze mit Wasser nochmals Wärmebindung, Abkühlung, eintritt [2]).

Bei der Lösung eines Salzes in Wasser wird also die eintretende Wärmewirkung (wieviel Wärme gebunden wird) durch sehr mannigfache Umstände: die chemische Anziehung des Lösungsmittels zum Salz, den Uebergang des letzteren aus dem starren in den flüssigen Zustand, die Menge des Lösungsmittels und die Versuchstemperatur, bedingt; die hierbei eintretenden Wärmewirkungen sind nicht constante, sondern wechseln namentlich nach den beiden letzteren Umständen. Es erscheint deshalb nicht angemessen, weiter einzelne Zahlenresultate bezüglich der Wärmewirkungen bei Lösungen hier mitzutheilen, als die in dem Vorhergehenden angegebenen.

Aehnliche Wärmewirkungen, wie die in dem Vorstehenden besprochenen, zeigen sich übrigens auch bei Lösung fester Körper in, oder bei Mischung flüssiger Körper mit einer anderen Flüssigkeit als Wasser. Die Literaturzusammenstellung (S. 474) weist auf Beobachtungen hin, die bezüglich der Wärmewirkungen beim Lösen von Salzen in Alkohol, beim Mischen von Säuren u. a. mit Alkohol vorliegen. Es mag hier noch angeführt werden, dass nach den Versuchen von Orioli und von Döbereiner [3]) festes Bleiamalgam sich mit festem Wismuthamalgam unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung zu flüssigem Amalgam mischt, und bei der Vereinigung von Zinn, Blei und

zine [3.] Vol. XXIV, p. 1) die Wärmeentwickelung von Säuren und Basen zu gelöst bleibenden Salzen je nach der Versuchstemperatur etwas verschieden fand.

[1]) Bezüglich früherer Versuche darüber, wie dieselbe Quantität eines gewissen Salzes je nach der Menge des Lösungsmittels bei der Auflösung verschiedene Mengen Wärme gebunden werden lässt, vgl. namentlich Graham in Philosoph. Magazine [3.] Vol. XXIV, p. 1, und Andrews in Philosoph. Mag. [3]. Vol. XXXVI, p. 511. Eine noch frühere Wahrnehmung von Rudberg vgl. in Poggend. Annal. Bd. XXXV, S. 474. — [2]) Hierauf bezügliche Bestimmungen von Gay-Lussac in L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 266, von Karsten in d. Schriften d. Berliner Akademie 1841 (auszugsweise in L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 266), von Graham in Philosoph. Mag. [3.] Vol. XXIV, p. 1. — [3]) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 266.

Wismuth mit Quecksilber zu flüssigem Amalgam Temperaturerniedrigung sich zeigt; und dass nach Person [1]) bei dem Mischen von geschmolzenem Blei und geschmolzenem Wismuth eine erhebliche Temperaturerhöhung eintritt.

Bezüglich der Wärmewirkungen bei der Zersetzung von Verbindungen gilt ein sehr wichtiger Satz, welcher schon bei früheren hiehergehörigen Untersuchungen als selbstverständlich angenommen war, dann der Gegenstand besonderer zahlreicher Besprechungen wurde [2]): Bei der Zersetzung von Verbindungen wird ebenso viel Wärme gebunden, wie bei der Bildung derselben Verbindungen frei wird. Wo z. B. 1 Aeq. Wasser zerlegt wird, wird so viel Wärme gebunden, als bei der Bildung von 1 Aeq. Wasser frei wird. Bei einer chemischen Zersetzung, welche unter gleichzeitiger Bildung anderer Verbindungen statthat, ist die wahrnehmbare Wärmewirkung die aus den bei dem chemischen Vorgang stattfindenden Zersetzungs- und Verbindungserscheinungen resultirende. Es beruhen hierauf die S. 454 u. 457 besprochenen indirecten Bestimmungen von Verbrennungswärmen, die S. 468 besprochenen Bestimmungen der Wärmewirkungen bei der Verbindung von Metallen mit Chlor u. a.; ebenso sind viele Bestimmungen über die Wärmewirkungen bei der Bildung von Salzen mit Benutzung dieses Satzes erlangt, indem man die fraglichen Salze sich unter Zersetzung anderer sich bilden liess, für welche die bei ihrer Entstehung durch Vereinigung von Säuren mit Basen stattfindende Wärmewirkung schon bekannt war, und für die den ganzen Vorgang begleitende Wärmewirkung die den bei ihm vorkommenden Zersetzungen entsprechenden Wärmewirkungen in Rechnung brachte.

Es mag, bei der Wichtigkeit dieses Satzes, hier an einigen Bei-

1) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIV, p. 146.

2) Die Richtigkeit dieses Satzes wurde schon 1842 von Hess in einer Untersuchung über die Wärmewirkung von in Wasser gelöstem schwefelsaurem Zinkoxyd angenommenen (Pogg. Annal. Bd. LVI, S. 593), ebenso 1848 u. 1849 von Favre u. Silbermann bei ihren Untersuchungen über die Wärmewirkungen bei Verbindungen verschiedener Körper mit Sauerstoff, Chlor u. a. (Compt. rend. T. XXVI, p. 595 u. T. XXVIII, p. 627, vgl. S. 454 ff. dieses Artikels), von Joule in einer 1846 der Pariser Akademie eingereichten, aber erst 1852 veröffentlichten Untersuchung über die indirecte Bestimmung von Verbindungswärmen (Philosoph. Mag. [4.] Vol. III, p. 481, vgl. S. 457 dieses Artikels) u. a. Speciell erörterte von 1851 an diesen Satz, als einen neuen, Woods in Philosoph. Mag. [4.] Vol. II, p. 268 (auch Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 92), Vol. IV, p. 370, Vol. V, p. 10, Vol. XII, p. 74 u. 233; vgl. die Bemerkungen u. Darlegungen von Andrews in Philosoph. Mag. [4.] Vol. IV, p. 497, und von Joule in Philosoph. Mag. [4.] Vol. XII, p. 155 u. 321. — Ueber Wärmewirkungen bei Zersetzung von Verbindungen ist Vieles in den schon in den vorhergehenden Theilen dieses Artikels, namentlich bei den Untersuchungen an welche oben erinnert wird, citirten Abhandlungen enthalten; speciell mögen hier noch angeführt werden bezüglich der Zersetzung von Salzen durch Ersetzung des Metalls in ihnen durch ein anderes die Untersuchungen von Andrews in Philosoph. Mag. [3.] Vol. XXV, p. 93, Vol. XXXII, p. 392, und, aus Phil. Transact. f. 1848, in Pogg. Annal. Bd. LXXXI, S. 73 (im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 167) und von Favre u. Silbermann in Compt. rend. T. XXVI, p. 595 (im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 205) und Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 438; bezüglich der Zersetzung von Salzen durch Basen auch die Untersuchungen von Andrews, aus den Philosoph. Transact. f. 1844 in Pogg. Annal. Bd. LXVI, S. 31 (im Auszug in Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 180).

spielen gezeigt werden, wie die Folgerungen aus demselben mit directen Bestimmungen in Einklang stehen und diese Uebereinstimmung einen Beweis für seine Richtigkeit abgiebt.

Nach Favre und Silbermann entwickelt 1 G. Th. Wasserstoff bei der Verbindung mit Chlor zu Chlorwasserstoff 23783 W. E., und 1 G. Th. Chlorwasserstoff bei der Absorption in Wasser zu verdünnter Salzsäure 450 W. E. Hiernach ist die Wärmeentwickelung bei der Bildung von 1 Aeq. $HCl = 36,5$ G. Th. Chlorwasserstoff = 23783 W. E., die bei der Absorption dieser Menge Chlorwasserstoff durch Wasser zu verdünnter Salzsäure = 16425 W. E.; die Gesammtwärmewirkung (a) für die Bildung von 1 Aeq. Chlorwasserstoff im Zustand verdünnter Salzsäure $= 23783 + 16425 = 40208$ W. E. Nach denselben Forschern werden bei der Lösung von 1 G. Th. wasserfreiem Chlorzink in viel Wasser 92 W. E. frei, bei der Lösung von 1 Aeq. $ZnCl = 68,1$ G. Th. also 6265 W. E. (b). Endlich wurde von ihnen bestimmt, dass bei der Einwirkung von 1 G. Th. Zink auf verdünnte Salzsäure 504 W. E., bei der Einwirkung von 1 Aeq. = 32,6 G. Th. Zink auf verdünnte Salzsäure also 16430 W.E. (R) frei werden. Wird die bei Vereinigung von 1 Aeq. = 32,6 G. Th. Zink mit Chlor zu wasserfreiem Chlorzink frei werdende Wärme $= x$ gesetzt, so ist, wenn der eben in Rede stehende Satz wirklich Gültigkeit hat,

$$R = x + b - a \text{ oder } 16430 = x + 6265 - 40208;$$

hieraus ergiebt sich $x = 50373$ W. E., oder die bei Verbindung von 1 G. Th. Zink mit Chlor zu wasserfreiem Chlorzink = 1545 W. E. Andrews fand (vgl. S. 467) die letztere Wärmewirkung bei directen Versuchen = 1529 W. E.

Es ist selbstverständlich ganz gleichgültig, in welcher Reihenfolge man die Wärmewirkungen, die den bei einem chemischen Vorgang statthabenden Verbindungen und Zersetzungen entsprechen, in Rechnung nimmt; und auch, ob man etwa eine zweifelhafte Zersetzung einer Verbindung bei einem gewissen chemischen Vorgang annimmt, wenn man andererseits dieselbe Verbindung bei diesem Vorgang auch wiederum als sich neu bildend annimmt; ja es kann selbst auf das Endresultat der Betrachtung keinen Einfluss haben, ob man sich einen gewissen chemischen Vorgang als in der einen oder in der anderen Art verlaufend denkt, wenn nur die verschiedenen Betrachtungen von der Existenz derselben Körper als der bei Einleitung eines chemischen Vorganges zusammen befindlichen ausgehen und die Existenz derselben Körper als der bei dem Vorgang schliesslich resultirenden anerkennen.

Die bei der Vereinigung des Zinks mit Chlor zu wasserfreiem Chlorzink frei werdende Wärme ist auch in folgender Weise indirect bestimmt worden. Favre und Silbermann fanden, dass bei der Einwirkung von 1 G. Th. wasserfreiem Zinkoxyd auf verdünnte Salzsäure 207 W. E., bei der Einwirkung von 1 Aeq. = 40,6 G. Th. wasserfreiem Zinkoxyd auf solche Salzsäure also $R = 8404$ W. E. frei werden. Hierbei findet statt Zersetzung von 1 Aeq. Chlorwasserstoff im Zustand verdünnter Salzsäure (die bei der Bildung derselben frei gewordene Wärmemenge ist nach dem oben Erörterten $a = 40208$ W. E.), Zersetzung von 1 Aeq. Zinkoxyd (bei der Bildung von 1 Aeq. = 40,6 G. Th. Zinkoxyd werden nach Andrews, vgl. S. 454, $c = 42413$ W. E. frei) und Bildung von 1 Aeq. Wasser (die hierbei frei werdende Wärme ist nach Favre und Silbermann, vgl. S. 452, d

= 34462 W.E.), Bildung von 1 Aeq. wasserfreiem Chlorzink (die hierbei frei werdende Wärme sei wiederum = x) und Lösung desselben in Wasser (wobei, wie S. 480 angegeben wurde, b = 6265 W.E. frei werden). Die Wärmewirkung bei dem ganzen Vorgang ist also:

$$R = x + b + d - a - c$$

oder $$8404 = x + 6265 + 34462 - 40208 - 42413,$$

und aus der letzten Gleichung berechnet sich die Wärmewirkung bei der Vereinigung von Zink mit Chlor zu wasserfreiem Chlorzink für 1 Aeq. = 32,6 G.Th. Zink zu x = 50298 W.E. und für 1 G.Th. Zink zu 1543 W.E., der eben besprochenen indirecten Bestimmung Favre und Silbermann's und der directen Bestimmung Andrews' nahe kommend.

Die Wärmewirkung, welche bei dem Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure erfolgt — wo, wie man gewöhnlich annimmt, Wasser unter Wasserstoffentwickelung durch das Zink zersetzt wird, der Sauerstoff des Wassers sich mit dem Zink zu Zinkoxyd und dieses sich mit Schwefelsäure vereinigt — muss gleich sein der bei der Verbindung von Zn mit O und der bei der Verbindung von Zn O mit SO_3 bei Gegenwart von viel Wasser entwickelten Wärme, *minus* der bei der Bildung von HO aus H und O entwickelten Wärme. Es ist aber

die Wärmewirkung bei der Oxydation von Zn = 32,6 G. Th. Zink durch O = 8 G.Th. Sauerstoff (vergl. S. 454) . .	42413 W.E.
die Wärmewirkung bei der Verbindung von ZnO = 40,6 G.Th. Zinkoxyd mit Schwefelsäure bei Gegenwart von viel Wasser (vergl. S. 472)	10455 „
	52868 W.E.
die Wärmewirkung bei der Verbindung von H = 1 G.Th. Wasserstoff mit O = 8 G.Th. Sauerstoff (vergl. S. 452) . .	34462 „
die Wärmewirkung bei dem ganzen obigen Vorgang	18406. W.E.

und mit dieser Berechnung stimmt befriedigend genau das Resultat des (von Favre und Silbermann ausgeführten) directen Versuchs, welcher für die Wärmeentwickelung bei dem Auflösen von 32,6 G.Th. Zink in verdünnter Schwefelsäure 18514 W.E. ergab.

Wenn Metalloxyde durch Wasserstoff reducirt werden, wird nicht die ganze Menge Wärme frei, welche der Vereinigung des von dem Metall wegtretenden Sauerstoffs mit Wasserstoff entspricht, sondern so viel weniger, als bei der Verbindung dieser Menge Sauerstoff mit dem Metall frei geworden war; diese letztere Wärmemenge wird bei der Zersetzung des Oxyds wieder gebunden. Die Differenz der Wärmewirkungen, welche dieselbe Menge Sauerstoff bei Verbindung mit dem Wasserstoff und mit dem Metall hervorbringt, bedingt den wahrnehmbaren Wärmeeffect bei der Reduction des Oxyds durch Wasserstoff. 1 G.Th. Sauerstoff entwickelt z. B. (vergl. S. 458 f.) bei der Verbindung mit Eisen 4134 W.E., bei der Verbindung mit Wasserstoff nur sehr wenig mehr, nämlich 4308 W.E.; die Differenz beider Zahlen ist nur klein, und dem entsprechend geht die Reduction des Eisenoxydoxyduls

Fe_3O_4 wie die des Eisenoxyds Fe_2O_3 durch Wasserstoffgas ohne auffallende Wärmewirkung vor sich. Die bei der Verbindung von 1 G. Th. Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser frei werdende Wärmemenge (4308 W. E.) ist hingegen viel grösser, als die bei der Verbindung von 1 G. Th. Sauerstoff mit Kupfer zu Kupferoxyd frei werdende (2393 W. E.) und umgekehrt bei der Zersetzung des Kupferoxyds gebunden werdende; die Differenz dieser beiden Wärmemengen zeigt schon ein beträchtliches Freiwerden von Wärme bei der Reduction des Kupferoxyds durch Wasserstoff an, welches sich auch in dem lebhaften Erglühen, das hierbei stattfindet, kund giebt.

Bei der Zersetzung anderer Verbindungen zeigt sich ganz Entsprechendes; wo eine Verbindung zersetzt wird, wird die Wärme gebunden, welche bei Bildung derselben Verbindung frei wurde. Wenn gleichzeitig Zersetzungen und Verbindungen statthaben, bedingt die Differenz der diesen Vorgängen entsprechenden Wärmewirkungen die überhaupt zum Vorschein kommende Wärmewirkung.

KO = 47,1 G. Th. Kali entwickeln (nach S. 472) in Gegenwart von viel Wasser bei der Vereinigung mit Schwefelsäure zu neutralem Salz 16083, mit Salpetersäure 15510 W. E., und, wie noch besonders bestimmt wurde, bei der Verbindung mit (gasförmig zugeleiteter) Kohlensäure zu einfach-kohlensaurem Kali 12878 W. E. Bei der Zersetzung von $KO.NO_5$ = 101,1 G. Th. salpetersaurem Kali durch Schwefelsäure wird nur wenig Wärme frei, nämlich 16083 — 15510 = 573 W. E.; bei der Zersetzung von $KO.CO_2$ = 69,1 G. Th. einfach-kohlensaurem Kali mehr, nämlich 16083 — 12878 = 3205 W. E. Diese Wärmemengen ergeben sich für die Zersetzung der genannten Salze durch Schwefelsäure für den Fall, dass Alles gelöst bleibt; ist die Flüssigkeit, in welcher die Zersetzung vor sich geht, so concentrirt, dass sich schwefelsaures Kali im starren Zustand ausscheidet, so ist die Menge der frei werdenden Wärme viel beträchtlicher (vergl. S. 473).

Als ein Beispiel, wie die Erkenntniss, dass bei der Zersetzung einer Verbindung die Wärme gebunden wird, welche bei der Bildung derselben Verbindung frei wurde, die indirecte Bestimmung der bei gewissen Verbindungen und Umwandlungen stattfindenden Wärmewirkungen ermöglicht, welche sich direct nicht ermitteln liessen, mag noch das Folgende angeführt werden.

$CaO.CO_2$ = 50 G. Th. kohlensaurer Kalk entwickeln als Kalkspath mittelst verdünnter Salzsäure zersetzt 2316 W. E., als Arragonit 2976 W. E. Ein Aeq. CaO = 28 G. Th. wasserfreier Kalk entwickeln bei der Einwirkung auf verdünnte Salzsäure 21011 W. E. (die in der Tabelle S. 472 gegebenen Zahlen beziehen sich nicht auf wasserfreien Kalk, sondern auf Kalk in der Form von Hydrat). Bei der Bildung von 50 G. Th. Kalkspath müssen somit 21011 — 2316 = 18695, bei der Bildung von 50 G. Th. Arragonit 21011 — 2976 = 18035, bei dem Uebergang von 50 G. Th. Arragonit in Kalkspath 18695 — 18035 = 660 W. E. (von 1 Thl. Arragonit in Kalkspath also 13 W. E.) frei werden [1]).

[1]) Vgl. Favre u. Silbermann in Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 485. Als weniger sicher betrachten diese Forscher die auf einem anderen Wege als der Verbindung von Kalk mit Kohlensäure zu Kalkspath und der Umwandlung des Arragonits zu Kalkspath entsprechende Wärmewirkungen gefundenen Resultate: Es wurde (Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVI, p. 26) in

Bei der gegenseitigen Zersetzung zweier Salze nach doppelter Wahlverwandtschaft tritt keine Wärmewirkung ein (oder richtiger: compensiren sich die den stattfindenden Zersetzungen und Verbindungen entsprechenden Wärmewirkungen), wenn Alles gelöst bleibt; man hat dieses Verhalten als Thermoneutralität bezeichnet [1]). Scheidet sich aber dabei ein Salz im starren Zustande aus, so tritt eine Temperaturerhöhung ein, die im Allgemeinen bei solchen Salzen, welche sich mit Krystallwasser verbunden ausscheiden, bedeutender ist, als bei solchen, die sich wasserfrei niederschlagen [2]).

Wird Alkohol mit Wasser oder der wässerigen Lösung eines Salzes, das auch in Alkohol löslich ist, gemischt, so tritt nur schwache Erwärmung ein, aber beträchtliche, wenn auf Zusatz des Alkohols sich ein Salz (z. B. schwefelsaures Kupferoxyd) aus seiner wässerigen Lösung im starren Zustande abscheidet.

In der Regel findet bei der Bildung von Verbindungen nach festen Verhältnissen Entwickelung von Wärme, bei der Zersetzung solcher Verbindungen Bindung von Wärme statt. Aber es giebt einige Fälle, wo merkwürdiger Weise gerade das Gegentheil statthat.

Darauf, dass Zersetzungen in einzelnen Fällen von Freiwerden von Wärme begleitet sein können, wiesen schon einige länger bekannte Beobachtungen hin. Thénard beobachtete, dass bei der Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes zu Wasser und Sauerstoff Wärme frei wird; Döbereiner, dass das mit Braunstein gemengte chlorsaure Kali schon bei schwachem Erhitzen sich zu Sauerstoff und Chlorkalium zersetzt und zwar unter Wärmeentwickelung, welche die Masse zu schwachem Glühen bringt; Rammelsberg, dass das bromsaure Kali bei allmäligem Erhitzen mit eintretender Sauerstoffgasentwickelung an einer Stelle anfängt, ein dunkles Glühen zu zeigen, welches sich unter rascher Gasentwickelung durch die ganze Masse fortpflanzt; letztere Thatsachen weisen darauf hin, dass bei der Zersetzung der Chlor- und Bromsäure Wärmeentwickelung, nicht Wärmebindung eintritt.

Dass bei der Zersetzung des Stickoxyduls nicht Wärme gebunden sondern frei wird, haben Favre und Silbermann [3]) zunächst indirect nachgewiesen. Vereinigt sich ein Bestandtheil einer Verbindung mit einem anderen Körper, so wird in der Regel weniger Wärme frei, als wenn jener Bestandtheil im freien Zustand mit dem letzteren Körper zusammengebracht und die Verbindung eingeleitet worden wäre; so

der Verbrennungskammer des Wassercalorimeters (vgl. S. 450 f.) Kohle verbrannt, welche einen mit Kalkspath oder Arragonit gefüllten kleinen Tiegel umgab, und es wurde hierbei eine gewisse Menge des kohlensauren Kalks zersetzt und zu Aetzkalk umgewandelt. Die Differenz zwischen der Wärmemenge, welche die verbrannte Menge Kohle geben sollte, und der wirklich im Calorimeter gefundenen entspricht der Zersetzung, und somit auch der Bildung, des kohlensauren Kalks. Nach diesen Versuchen wurden bei der Zersetzung von 1 Aeq. = 50 G.Th. Kalkspath 15405 W.E. gebunden, und bei dem Uebergang von 50 G.Th. Arragonit in Kalkspath 1955 W.E. frei. — [1]) Vgl. Hess in Pogg. Annal. Bd. LII, S. 107 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 138). — [2]) Vgl. Andrews in Philosoph. Mag. [3.] Vol. XXXVI, p. 511 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 165). — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVI, p. 1; im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 154. Hier auch die Bestimmung, dass bei der Zersetzung von Wasserstoffsuperoxyd (unter dem Einfluss von Platinschwarz) zu Wasser und Sauerstoff für je 1 G. Th. freiwerdenden Sauerstoff etwa 1363 W. E. frei werden.

entwickelt z. B. (vergl. S. 482) der auf Kosten des im Kupferoxyd enthaltenen Sauerstoffs verbrennende Wasserstoff nicht so viel Wärme, wie in freiem Sauerstoffgas verbrennender, sondern um so viel weniger, als die bei Verbindung des verzehrten Sauerstoffs mit Kupfer frei gewordene Wärme beträgt. Aber bei der Verbrennung von Kohle auf Kosten des im Stickoxydul enthaltenen Sauerstoffs wird mehr Wärme frei, als bei dem Verbrennen der Kohle in freiem Sauerstoffgas; 1 G. Th. Holzkohle entwickelt in Stickoxydul verbrennend etwa 11000 W. E., in freiem Sauerstoffgas verbrennend nur 8080 W. E. Die grössere Wärmeentwickelung im ersteren Falle muss darauf beruhen, dass bei der Zersetzung des Stickoxyduls Wärme frei wird. Dies fand sich auch bei Versuchen bestätigt, bei welchen Holzkohle verbrannt wurde, die ein angemessen construirtes Platingefäss umgab und erhitzte, durch welches Stickoxydul geleitet wurde, das unter dem Einfluss der Hitze zu Stickgas und Sauerstoffgas zerfiel; die hierbei sich zeigende Wärmeentwickelung war grösser, als der Verbrennung der Kohle entsprach. Nach Favre und Silbermann werden bei der Zersetzung von 1 Aeq. NO = 22 G. Th. Stickoxydul 8724 W. E. frei, bei der Bildung derselben Menge Stickoxydul also ebenso viel Wärme gebunden. Dass das salpetersaure Ammoniak in eine erhitzte Platinschale geworfen Zersetzung unter Erglühen zeigt, beruht nach Favre und Silbermann auf der Wärmeentwickelung bei dem Zerfallen des bei der Zersetzung zunächst entstehenden Stickoxyduls.

Favre [1]) fand bei der Fortsetzung der Untersuchungen über die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen noch mehrere solche Fälle, für welche er die Grösse der Wärmewirkung, wenn auch nur indirect, ermitteln konnte. Nach ihm entspricht dem Uebergang von 1 Aeq. NO_2 = 30 G. Th. Stickoxyd in 1 Aeq. NO_3 = 38 G. Th. salpetrige Säure eine Wärmebindung von 6614 W. E., während bei dem Uebergang von 1 Aeq. NO_3 = 38 G. Th. salpetriger Säure in 1 Aeq. NO_5 = 54 G. Th. Salpetersäure 27269 W. E. frei werden. Bei der Bildung von 1 Aeq. ClO = 43,5 G. Th. unterchloriger Säure werden 7370 W. E., bei der Bildung von 1 Aeq. ClO_5 = 75,5 G. Th. Chlorsäure aus Chlor und Sauerstoff 65234 W. E. gebunden; bei der Zersetzung beider Oxydationsstufen des Chlors wird also beträchtich viel Wärme frei.

Es ist wahrscheinlich, dass solche Anomalien: Freiwerden von Wärme bei der Zersetzung von Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, darauf beruhen, dass in diesen Verbindungen ein Körper als Bestandtheil derselben in einer anderen mehr Wärme gebunden enthaltenden (vgl. S. 446) Modification sich befindet, als diejenige ist, in welcher er nach der Zersetzung frei auftritt oder als Bestandtheil in eine neue Verbindung eingeht. Auch andere Betrachtungen haben schliessen lassen, dass in verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs und des Chlors Sauerstoff in dem sogenannten activen oder ozonisirten Zustand enthalten sei. Nimmt man an, dass die Umwandlung des gewöhnlichen oder inactiven Sauerstoffs in activen von Wärmebindung begleitet sei, der active Sauerstoff also mehr Wärme gebunden enthalte als der inactive (bei der Verbrennung durch ersteren müsste dann ein

1) Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXIV, p. 241, 311, 412; im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 170.

brennbarer Körper mehr Wärme entwickeln, als bei der durch letzteren) und bei dem Uebergang in inactiven diesen Ueberschuss an Wärme frei werden lasse, dass endlich in dem Stickoxydul activer, in der Kohlensäure inactiver Sauerstoff enthalten sei, so erklärt sich, was bezüglich der Wärmewirkungen bei dem Zerfallen des Stickoxyduls durch Hitze und bei der Verbrennung von Kohle in Stickoxydulgas experimental festgestellt ist, und in ähnlicher Weise lassen sich Erklärungen für die anderen erwähnten, als anomal dastehenden Fälle geben. Dass das Chlor je nach verschiedenen Zuständen (von der Sonne bestrahlt gewesen oder nicht) verschieden grosse Wärmewirkungen hervorbringen kann, wurde S. 460 erinnert.

Ueber die Ursache der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen sind verschiedene Ansichten ausgesprochen worden.

Es lag nahe, die Wärmewirkungen bei solchen Vorgängen, bei welchen für einen oder mehrere der daran Antheil nehmenden Körper eine Aenderung des Aggregatzustandes eintritt, als hiermit zusammenhängend zu betrachten, also z. B. die bei dem Eingehen elastisch-flüssiger oder tropfbar-flüssiger Körper in starre Verbindungen entwickelte Wärme als auf dem Freiwerden der für die Existenz des elastisch-flüssigen oder tropfbar-flüssigen Zustandes nöthigen latenten Wärme beruhend zu betrachten. Lavoisier leitete die bei Verbrennungen entwickelte Wärme von der latenten Wärme ab, die dem Sauerstoff für den gasförmigen Zustand desselben zukomme und bei der Verbindung desselben mit anderen Substanzen frei werde. Doch lassen sich die bei Verbrennungen und der Bildung anderer Verbindungen nach festen Verhältnissen statthabenden Wärmewirkungen keineswegs auf diese Betrachtung hin genügend erklären; die latente Wärme der gasförmigen und tropfbar-flüssigen Körper ist im Verhältniss zu solchen Wärmeentwickelungen nur gering anzuschlagen; auch findet in vielen Fällen bei der Bildung der Verbindung durchaus kein Uebergang eines Körpers aus einem Aggregatzustand in einen anderen, so dass Freiwerden der dem ersteren entsprechenden latenten Wärme anzunehmen wäre, statt (z. B. bei dem Verbrennen der Kohle oder des Schwefels in Sauerstoffgas oder des Wasserstoffgases in Chlorgas), und es entstehen sogar (z. B. beim Verpuffen von Salpeter mit Kohle) unter beträchtlicher Wärmeentwickelung aus festen Körpern gasförmige Producte [1]).

Auch bei der Bildung von Verbindungen nach veränderlichen Verhältnissen sind nach dem, was S. 474 ff. dargelegt wurde, die Wärmewirkungen, wenn einer der zu gegenseitiger Einwirkung gebrachten Körper eine Aenderung des Aggregatzustandes erleidet, keineswegs als ausschliesslich auf dieser beruhend zu erklären. Und ebenso wenig kann man, wenn bei Mischung von zwei Flüssigkeiten Verdichtung und Wärmeentwickelung eintritt, die letztere als lediglich auf der ersteren beruhend betrachten [2]). Bei der Mischung vieler Säuren mit Wasser

[1]) L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl. Bd. I, S. 263.

[2]) Namentlich für die Mischungen von Schwefelsäurehydrat oder wässeriger Schwefelsäure mit Wasser liegen Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der bei der Mischung erfolgenden Contraction und der dabei entwickelten Wärme vor; so von Langberg in Christiania Nyt Magazin for Naturvidenskaberne, Bind 319

zeigt sich allerdings gleichzeitig Verdichtung und Freiwerden von Wärme, aber es findet dies keineswegs ganz allgemein statt; Wasser mischt sich mit sogenanntem Essigsäurehydrat ($C_4H_4O_4$) nach jedem Verhältniss unter Verdichtung, aber bei successivem Zusatz von Wasser zu Essigsäurehydrat wird Wärme gebunden, bis 3 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letztern kommen, und erst bei Zusatz von noch mehr Wasser wird Wärme frei [1]). Und auch sonst sind keineswegs immer bei dem Mischen von Flüssigkeiten Verdichtung (Volumverminderung) und Freiwerden von Wärme, oder Ausdehnung (Volumvergrösserung) des Gemisches und Gebundenwerden von Wärme, sich entsprechend; bei dem weiteren Verdünnen vieler concentrirter Salzlösungen beobachtet man gleichzeitig Verdichtung und Temperaturerniedrigung; wässeriger Weingeist von 0,97 specif. Gewicht zeigt im Gegentheil bei weiterem Wasserzusatz Ausdehnung und Temperaturerhöhung [2]).

Eine andere Ansicht, welche Crawford aufgestellt hatte, betrachtete die Wärmeentwickelung bei der Bildung chemischer Verbindungen als darauf beruhend, dass die specifische Wärme der Verbindung kleiner sei, wie die aus den specifischen Wärmen der zusammentretenden Körper als mittlere sich berechnende, und also dann ein Ueberschuss von Wärme vorhanden sei und ausgeschieden werden müsse. Die Voraussetzung, auf welcher jene Betrachtung beruhte (dass die specifische Wärme der Verbindung kleiner sei als die aus den specifischen Wärmen der Bestandtheile sich berechnende mittlere), findet aber, mindestens für sehr viele Fälle und wahrscheinlich ganz allgemein, gar nicht statt.

Es wurde bei dieser Ansicht die specifische Wärme der Körper als ein Maass für die Menge der in denselben enthaltenen Wärme betrachtet. Diese Betrachtungsweise ist später verlassen worden; es herrscht seit längerer Zeit — mehr allmälig entwickelt, als durch Eine Autorität in die Wissenschaft eingeführt — die Ansicht vor, jeder Körper enthalte für sein Bestehen in einem bestimmteu Zustand bei einer gewissen Temperatur eine gewisse Menge Wärme gebunden in sich; diese Menge der gebundenen Wärme sei für denselben Körper eine verschiedene je nach den verschiedenen Aggregatformen, aber auch eine verschiedene bei gleicher Aggregatform, wenn dabei der Körper in verschiedenen Modificationen existiren kann (vgl. S. 446), und auch eine verschiedene, je nachdem ein Körper im freien Zustand oder mit einem anderen zu chemischer Verbindung vereinigt existirt. Auf diesen Verschiedenheiten in der Menge der gebundenen Wärme je nach den verschiedenen Aggregatformen oder Modificationen im freien Zustand und je nachdem die Körper frei oder in chemischer Verbindung mit anderen existiren, beruhen die Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen, welche in dem Vorhergehenden dargelegt sind. Die Wärme, welche bei einem chemischen Vorgang frei wird, betrachtet man als in den an dem Vorgang theilnehmenden Körpern gebunden gewesene, nicht als neu erzeugte [3]). Diese Auffassungsweise bietet

(im Auszug in dem Jahresber. d. physikal. Gesellschaft zu Berlin über die Fortschr. der Physik f. 1849, S. 224) und von H. Sainte-Claire Deville in Compt. rend. T. L, p. 534 u. 584. Vergl. auch Thomsen in Poggend. Annal. Bd. XC, S. 261.

[1]) Nach Favre u. Quaillard in Compt. rend. T. L, p. 1150.

[2]) Nach Thillaye in Gilbert's Annal. Bd. XLVI, S. 194.

[3]) In der elektrochemischen Theorie wurde die bei der Vereinigung zweier Kör-

für alle hiehergehörigen Erscheinungen den einfachsten Ausdruck; wenn, nach dem wie sie eben formulirt wurde, sie die Annahme eines materiellen Wärmestoffs zu involviren scheint, während doch die Wärmephänomene richtiger als Molecularbewegungserscheinungen zu betrachten sind, so ist zu bemerken, dass, was jener Auffassung zu Grunde liegt, ebenso wie das auf das Latent- oder Freiwerden von Wärme beim Uebergang eines Körpers aus der einen in die andere Aggregatform Bezügliche auch in der mechanischen Theorie der Wärme Ausdruck finden kann und muss.

Von besonderer Wichtigkeit sind die Beziehungen, welche zwischen der Grösse der Wärmeentwickelung bei der Vereinigung zweier Körper und der Grösse der chemischen Verwandtschaft derselben erkannt worden sind. Favre und Silbermann hoben 1849 hervor [1]), dass nach ihren indirecten Bestimmungen der Wärmeentwickelung bei Vereinigung von Wasserstoff und Metallen mit Sauerstoff, Chlor u. a. (vgl. S. 469) die Verbindungswärmen sich ziemlich in dieselbe Reihe stellen, wie die gewöhnlich angenommenen Verwandtschaftsgrössen; und 1853 [2]), dass unter den Verbindungen eines Körpers mit mehreren Substanzen diejenige die stabilste zu sein scheine, bei deren Bildung die grösste Menge Wärme frei wird. Andrews [3]) sprach 1849 aus, dass jeder Aenderung des molecularen Zustandes der Materie eine Entwickelung oder Bindung von Wärme entspreche, und dass die Menge der entwickelten oder gebundenen Wärme in einem bestimmten Verhältniss zu dem Betrage der mechanischen oder chemischen Thätigkeit stehe. Woods [4]) entwickelte 1852 die Ansicht: Der Abstand zwischen den kleinsten Theilchen eines Körpers stehe in der innigsten Beziehung zu der ganzen Natur des Körpers, und kleinste Theilchen bilden überhaupt Einen Körper, wenn sie in unmerklich kleinem Abstand sich befinden. Chemische Wirkung bestehe allgemein in der Veränderung der Abstände kleinster Theilchen von einander; chemische Verbindung zwischen einfachen Körpern trete ein, wenn die kleinsten Theilchen der einfachen Körper in geringeren Abstand unter sich kommen, als der zwischen den kleinsten Theilchen eines und desselben Körpers vorhandene ist; Zersetzung durch Wahlverwandtschaft trete dann ein, wenn von den in Wechselwirkung gebrachten Substanzen die kleinsten Theilchen von zweien unter Bildung einer neuen Verbindung sich auf geringeren Abstand nähern können. Ein Maass für die chemische Verwandtschaft, die sich in der Verringerung des Abstandes zwischen den kleinsten Theilchen äussere, sei die bei ihrer Wirkung sich entwickelnde Wärme.

Besonders eingehend hat die Beziehungen der Wärmewirkungen

per frei werdende Wärme als durch die Ausgleichung der entgegengesetzten Elektricitäten, die jenen Körpern zukommen und auf welchen die gegenseitige Verwandtschaft dieser Körper beruhe, erzeugt betrachtet. — 1) Compt. rend. T. XXVIII, p. 627. — 2) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 485. — 3) Report of the 19. Meeting u. s. w. (vgl. das Citat S. 471). — 4) Philosoph. Mag. [4.] T. III, p. 43 u. 299, T. IV, p. 370. H. Sainte-Claire Deville's Ansichten (1860) darüber, wie die bei der chemischen Verbindung zweier Körper entwickelte Wärme theils bedingt sei durch die Volumänderung oder die Veränderung in den Entfernungen der kleinsten Theilchen, theils durch Aenderungen in der inneren Constitution derselben, vergl. in Nouvelles Archives des sciences phys. et nat. T. IX, p. 51; auch Philosoph. Mag. [4.] Vol. XX, p. 448.

bei chemischen Vorgängen zu den daran Antheil habenden Verwandtschaftsgrössen Thomsen in seinen Grundzügen eines thermochemischen Systemes[1]) behandelt. Thomsen geht davon aus, dass die Intensität der chemischen Kraft in demselben Körper bei der nämlichen Temperatur immer eine gleiche ist, und dass die ganze durch eine chemische Wirkung erzeugte Wärmemenge ein Maass der bei dem Process in Wirksamkeit getretenen chemischen Kraft ist. Die Wärmemenge, welche sich entwickeln würde, wenn der Körper seine gesammte chemische Kraft verlöre, wird als das thermodyname Aequivalent des Körpers bezeichnet; Körper mit gleichem thermodynamem Aequivalent werden isodyname, solche, deren thermodynames Aequivalent verschieden gross ist, heterodyname genannt. Die Wärmewirkung bei der Bildung einer Verbindung wird betrachtet als der Unterschied zwischen der Summe der thermodynamen Aequivalente der Bestandtheile und dem thermodynamen Aequivalent der Verbindung. Es lässt sich hieraus folgern: dass die Wärmewirkung bei der Zerlegung einer Verbindung der Grösse nach gleich, aber dem Sinne nach entgegengesetzt ist derjenigen, welche bei der Bildung der Verbindung stattfindet; dass die resultirende Wärmewirkung stets dieselbe ist, mag eine Verbindung successive oder auf einmal aus ihren Bestandtheilen gebildet werden; dass der Unterschied zwischen den Wärmewirkungen bei der Bildung zweier isodynamen Verbindungen von ähnlicher chemischer Formel gleich ist dem Unterschied der thermodynamen Aequivalente derjenigen Bestandtheile, durch welche die chemische Verschiedenheit beider Verbindungen bedingt ist. — Thomsen nimmt ferner an, dass die neutralen Salze der meisten Säuren, die Chlorverbindungen u. s. w., jede Klasse für sich genommen, Reihen isodynamer Verbindungen abgeben. Es lassen sich dann folgende bereits von Hess, Andrews u. A. als experimental gefundene Resultate aufgestellten Sätze folgern: Die Wärmeentwickelung bei der Abscheidung einer Base durch eine andere aus neutralen Verbindungen ist stets dieselbe und unabhängig von der Säure, wenn nur die Basen dieselben sind. Wenn ein Metall ein anderes aus neutralen Lösungen abscheidet, so ist die Wärmeentwickelung stets dieselbe und unabhängig vom Lösungsmittel, wenn nur die Metalle dieselben sind. Wenn eine Säure eine andere aus neutralen Verbindungen abscheidet, so ist die Wärmewirkung stets dieselbe und unabhängig von den Basen, wenn nur die Säuren dieselben sind. Die Wärmeentwickelung bei Bildung einer in Wasser gelösten Chlorverbindung ist stets um ein Bestimmtes grösser als die bei der Bildung der entsprechenden Jod- oder Bromverbindung stattfindende. Wenn zwei Verbindungen sich zu zwei anderen mit den ersteren paarweise isodynamen Verbindungen zersetzen (also z. B. wenn zwei neutrale Salze sich in wässerigen Lösungen gegenseitig zersetzen), so findet keine Wärmewirkung statt, wofern die neu entstehenden Verbindungen gelöst bleiben; bildet sich hingegen ein Niederschlag, so tritt eine Wärmewirkung ein, welche der Grösse nach gleich aber dem Sinne nach entgegengesetzt ist der der Lösung der ausgeschiedenen Verbindung entsprechenden Wärmewirkung (hiernach lässt sich durch gegen-

[1]) Poggend. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 349; Bd. XC, S. 261; Bd. XCI, S. 83; Bd. XCII, S. 34; im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 141 u. Bd. XCII, S. 178.

seitige Zersetzung neutraler Salze auch die der Lösung solcher Salze entsprechende Wärmewirkung theoretisch bestimmen, welche in Wasser in Wirklichkeit unlöslich sind).

Es kann hier nicht auf eine Darlegung der Betrachtungen Thomsen's über die Wärmewirkungen bei der Mischung von Säurehydraten und Alkalien mit Wasser eingegangen werden, und auch bezüglich seiner Untersuchungen über das Verhalten verschiedener Säuren zu Basen in wässeriger Lösung und die Zersetzung in Lösung befindlicher Salze durch Säuren muss auf die S. 488 citirten Aufsätze verwiesen werden. Dem Zweck dieser Zusammenstellung entspricht es aber, auf Thomsen's Betrachtungen der chemischen Zersetzungen noch etwas näher einzugehen.

Es wurde bereits erwähnt, dass nach seiner Ansicht die bei der Bildung einer Verbindung sich entwickelnde Wärme der Verwandtschaft der Bestandtheile entspricht und ein Maass dieser Verwandtschaft ist; ferner, dass zur Zersetzung einer Verbindung dieselbe Kraft erforderlich ist und bei der Zersetzung gebunden wird, welche bei Bildung der Verbindung frei und als Wärme entwickelt wird. Auf Umwegen können nach Thomsen auch Bestandtheile mit einander vereinigt werden, die keine Verwandtschaft zu einander haben; bei deren Vereinigung wird aber dann Kraft gebunden, welche bei Zersetzung ihrer Verbindung wieder als Wärme frei wird; solche Verbindungen sind nur in labilem Gleichgewicht, nicht stabil. Im Allgemeinen vollziehen sich alle chemischen Processe so, dass dadurch die stärksten Verwandtschaften befriedigt werden; daher ist die Wärmeentwickelung bei den im Verlauf des Processes sich vollziehenden Bildungen von Verbindungen immer grösser als die Wärmebindung bei den begleitenden Zersetzungen. Die Verwandtschaft ist keine constante Grösse, sondern mit der Temperatur veränderlich, und die gefundenen Resultate gelten daher auch nur für mittlere Temperaturen, bei welchen die Versuche angestellt wurden. Thomsen sucht nun nachzuweisen, dass eine Verbindung von A mit B nur dann durch C zersetzt wird, wenn C mit A bei der Vereinigung mehr Wärme entwickelt, als B mit A. Es mögen hier einige Beispiele, wie der Nachweis versucht wurde, angeführt werden; die bei der Vereinigung von A mit B statthabende Wärmeentwickelung ist in dem Folgenden mit $(A;B)$, die bei der Vereinigung von A mit C statthabende mit $(A;C)$ u. s. w. bezeichnet [1]).

Wenn die Wärmewirkung für die Bildung von 1 Aeq. Wasserdampf = 29008 W.E., für die Vereinigung von Sauerstoff mit 1 Aeq. Zink = 42928 W.E., mit 1 Aeq. Eisen = 33048 W.E., mit 1 Aeq. Blei = 27168 W.E., mit 1 Aeq. Kupfer = 19152 W.E. als bekannt angenommen wird, so lässt sich eine Antwort auf die Frage geben, welche Metalle (Me) den Wasserdampf zersetzen mögen. Damit dies der Fall sei, muss $(Me;O) > 29008$ sein; dieser Bedingung wird ge-

[1]) Die Zahlenwerthe in den oben gegebenen Beispielen sind die von Thomsen benutzten, auf die hier gebrauchten Aequivalentgewichte (H = 1) reducirt. Er verweist bezüglich der für seine Berechnungen angenommenen Zahlen, die theils auf eigenen Versuchen, theils auf den Bestimmungen von Abria, Andrews, Dulong, Favre u. Silbermann, Hess u. A. beruhen, auf seine ausführlichere Arbeit in K. Danske Vidensk. Selsk. Skrift. [5.] Bd. III. Die von ihm angenommenen Zahlen weichen theilweise von den durch Favre u. Silbermann bestimmten erheblich ab.

nügt für Zink und Eisen, nicht für Blei und Kupfer, und wirklich zersetzen die ersteren Metalle den Wasserdampf, die letzteren nicht. — Die Wärmewirkung für die Bildung von 1 Aeq. flüssigen Wassers von 0°C. ist noch um die ganze Wärmemenge grösser als 29008 W. E., welche bei dem Uebergang des Wasserdampfs von 100° C. in flüssiges Wasser von 0° C. frei wird; Thomsen setzt diese Wärmewirkung = 34744 W. E., die bei Bildung von Oxyd und Vereinigung desselben mit Wasser stattfindende ([Me; O]; aq.) für 1 Aeq. Kalium = 87168, Natrium = 83944, Zink = 43680, Eisen = 33560, Blei = 27224, Kupfer = 17920 W. E.; als Bedingung dafür, dass ein Metall das Wasser bei 0° C. zersetze, erscheint: ([Me; O]; aq.) $>$ 34744, welcher die drei erst genannten Metalle entsprechen. — Chlorwasserstoffgas wird durch diejenigen Metalle unter Bildung von Chlormetall zersetzt, für welche sich (Me; Ɛl) $>$ (H; Ɛl) ergiebt, und auch in dieser Beziehung bestätigt die chemische Erfahrung mindestens für viele Fälle die aus den vorliegenden Bestimmungen der Wärmewirkungen bei der Bildung von Chlorverbindungen sich ergebenden Folgerungen. — Damit ein Metall bei Anwesenheit von Schwefelsäure das Wasser zersetze, muss die Oxydationswärme des Metalls + der Verbindungswärme des Oxyds mit Schwefelsäure + der Wärmewirkung bei dem Auflösen des schwefelsauren Salzes in Wasser (diese Summe von Wärmewirkungen sei mit Σ bezeichnet) grösser sein als die Wärmewirkung bei der Bildung von flüssigem Wasser. Letztere setzt Thomsen, wie eben angegeben, für 1 Aeq. Wasser = 34744 W. E., Σ für 1 Aeq. Zink = 54984, Eisen = 45152, Kupfer 26880, Silber 9008 W. E.; für die beiden ersteren Metalle ist $\Sigma >$ 34744, für die beiden letzteren nicht.

Welter hatte bei seinen Betrachtungen über die Wärmeentwickelung bei Verbrennungen (vgl. S. 459) zuerst die Ansicht ausgesprochen [1]), in den Fällen, in welchen die Wärmeentwickelungen bei Verzehrung derselben Menge Sauerstoff durch verschiedene brennbare Körper ungleich gross gefunden worden, mögten diese Wärmemengen im Verhältniss einfacher Multipla zu einander stehen. Hess bezeichnete die erste Mittheilung [2]) seiner Versuche über die Wärmewirkungen bei dem Mischen von Schwefelsäurehydrat mit Wasser als „Notiz über das Freiwerden der Wärme in multiplen Proportionen“, und später auch noch suchte er darzuthun, dass die durch verschiedene Säuren und Verdünnungen derselben mit Wasser nach einfachen Aequivalentverhältnissen bei dem Mischen mit Wasser (wiederum nach einfachen Aequivalentverhältnissen, oder mit so viel Wasser, dass weiterer Waszusatz keine Wärmewirkung mehr hervorbringt) entwickelten Wärmemengen Multipla oder Submultipla nach ganzen Zahlen von einer und derselben Zahl seien. Später noch hat Woods [3]) zu zeigen gesucht, dass die bei der Oxydation äquivalenter Gewichtsmengen verschiedener einfacher Körper entwickelten Wärmemengen in solcher Beziehung zu einander stehen, und dass sich damit auch die latente Schmelzwärme des Eises und die latente Dampfwärme des Wasserdampfes in Zusammenhang bringen lasse. Solche Ansichten werden durch die Bestimmungen der Wärmewirkungen, die unter den jetzt vor-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIX, p. 425. — [2]) Vgl. die Citate S. 474. — [3]) Philosoph. Mag. [4.] Vol. XII, p. 65.

liegenden als die genaueren zu betrachten sind, nicht bestätigt [1]); eben so wenig die von L. Gmelin [2]) ausgesprochene Annahme, dass ganz allgemein eine brennbare Substanz, die der Vereinigung mit Sauerstoff nach verschiedenen Verhältnissen fähig ist, bei der Verbindung mit dem ersten Aequivalent Sauerstoff mehr Wärme entwickele, als bei der Aufnahme des zweiten u. s. w.

Im Vorhergehenden wurden die Wärmemengen, in Wärmeeinheiten (vergl. S. 447) ausgedrückt, betrachtet, welche bei chemischen Vorgängen frei oder gebunden werden. Die Temperatureffecte, die bei solchen Vorgängen statthaben, hängen ab von dem Verhältniss dieser Wärmemengen zu den Massen und den specifischen Wärmen der Körper, auf welche sie wirken. Es möge hier nur für einige der einfachsten Fälle betrachtet werden, wie man solche Temperatureffecte berechnen kann [3]).

Nach Favre und Silbermann entwickelt 1 G. Th. Wasserstoff, wenn mit 8 G. Th. Sauerstoff zu 9 G. Th. flüssigem Wasser von mittlerer Temperatur unter gewöhnlichem Druck verbrennend, 34462 W.E. Diese Wärmewirkung setzt sich zusammen 1) aus der Wärme, welche bei der Bildung von 9 G. Th. Wasserdampf frei wird, 2) aus der bei der Verdichtung der 9 G. Th. Wasserdampf bei 100° C. zu tropfbarflüssigem Wasser frei werdenden Wärme, und 3) aus der bei dem Abkühlen der 9 G. Th. flüssigen Wassers von 100° C. bis zur Versuchstemperatur abgegebenen Wärme. Vernachlässigt man die Verschiedenheit der Versuchstemperatur von 0°, so ist die Summe der unter 2) und 3) genannten Wärmewirkungen, da sie nach Regnault für 1 G. Th. Wasser = 637 W. E., für 9 G. Th. Wasser = 5733 W. E., und die Wärmeentwickelung bei dem Verbrennen von 1 G. Th. Wasserstoffgas zu 9 G. Th. Wasserdampf = 34462 — 5733 = 28729 W. E. [4]) zu setzen. — Die specifische Wärme des Wasserdampfes — d. i. die Menge Wärme, welche 1 G. Th. Wasserdampf zur Erwärmung um 1° braucht; die, welche ein gleiches Gewicht flüssigen Wassers zu gleicher Erwärmung braucht, = 1 gesetzt — ist, für constanten Druck (vergl. bei Wärme, specifische gasförmiger Körper), nach Regnault's Bestimmung = 0,475. 9 G. Th. Wasserdampf brauchen zur Erwärmung um 1° eine durch 9 × 0,475 = 4,275 ausgedrückte

[1]) Ueber die Wärmewirkungen, die bei successiver Vereinigung mehrerer Aequivalente eines Körpers mit Einem Aequivalent eines anderen stattfinden, enthalten die im Vorhergehenden besprochenen und citirten Untersuchungen Vieles. Speciell behandelt die Wärmewirkungen bei Vereinigung eines Körpers mit einem zweiten in verschiedenen (bestimmten) Verbindungsverhältnissen Favre in Journ. de pharm. et de chim. [3.] T. XXIV, p. 241, 311, 412 (im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 170). und die Wärmewirkungen bei successiver Einwirkung von Wasser oder Alkohol auf Säuren, Salze und andere Substanzen nach einfachen Aequivalentverhältnissen Favre (zum Theil gemeinschaftlich mit Quaillard) in Compt. rend. T. L, p. 1150 u. T. LI, p. 316. — [2]) Handb. d. Chem. 4. Aufl. Bd. I, S. 483. — [3]) Vergl. Bunsen's gasometrische Methoden (Braunschweig, 1857), S. 247. — [4]) Für die nachstehenden Rechnungen erscheint es als richtiger, diese Zahl als Ausdruck der Wärmewirkung beim Verbrennen des Wasserstoffs zu nehmen, und nicht die von Favre u. Silbermann als Verbrennungswärme des Wasserstoffs gegebene Zahl geradezu zu benutzen.

Wärmemenge, und die bei ihrer Bildung frei werdende Wärme kann somit die Temperatur um $\frac{28729}{4,275} = 6720^0$ erhöhen [1]).

Es ist dies das Maximum der Temperaturerhöhung, welche bei der Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser erzielt werden kann; die Rechnung setzt voraus, dass die bei der Verbrennung frei werdende Wärme sich nicht weiter, als nur auf das Verbrennungsproduct, verbreitet. Wenn überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist, und dieser mit erhitzt wird, oder wenn die bei der Verbrennung frei werdende Wärme noch auf irgend einen anderen Körper, als nur den Wasserdampf, sich verbreitet, muss der Temperatureffect ein geringerer sein [2]). So z. B., wenn man statt Sauerstoff atmosphärische Luft, in gerade hinreichender Menge, zur Verbrennung des Wasserstoffs anwendet. Sind in 100 G. Th. atmosphärischer Luft 23 G. Th. Sauerstoff und 77 G. Th. Stickstoff enthalten, so kommen auf 8 G. Th. Sauerstoff, welche von 1 G. Th. Wasserstoff bei Verbrennung desselben durch atmosphärische Luft verzehrt werden, 26,8 G. Th. Stickstoff. Die specifische Wärme des Stickstoffs (für constanten Druck) ist nach Regnault = 0,244; oder die zur Erwärmung von 26,8 G. Th. Stickstoff um 1° nöthige Wärmemenge ist $= 0,244 \times 26,8 = 6,539$. Die bei der Verbrennung des Wasserstoffs durch atmosphärische Luft bewirkte Temperaturerhöhung, indem die bei der Verbrennung von 1 G. Th. Wasserstoff frei werdenden 28729 W. E. auf 9 G. Th. Wasserdampf und 26,8 G. Th. Stickstoff wirken, beträgt also (auch wieder als Maximum, in dem oben erläuterten Sinne) $\frac{28729}{4,275 + 6,539} = 2657^0$.

Bei den vorhergehenden Berechnungen wurde vorausgesetzt, dass das entzündete Gas sich frei ausdehnen kann, wie dies bei frei brennender Flamme der Fall ist. Wenn hingegen die Verbrennung in einem geschlossenen Raume vor sich geht, so ist statt der specifischen Wärme für constanten Druck die für constantes Volum in die Rechnung aufzunehmen. Es ist in dem Art. Wärme, specifische gasförmiger Körper, dargelegt, in welcher Beziehung die specifische Wärme bei constantem Volum zu der bei constantem Druck steht; aus Regnault's Bestimmungen der specifischen Wärmen des Wasserdampfs und des Stickstoffs für constanten Druck und den specifischen Gewichten des Wasserdampfs = 0,0693 und des Stickstoffs = 0,969 findet man die specifische Wärme des Wasserdampfs für constantes Volum = 0,3616, die des Stickstoffs = 0,1727. Verbrennt 1 G. Th. Wasserstoff mit 8 G. Th. Sauerstoff in einem geschlossenen Gefässe, und dient die ganze hierbei frei werdende Wärme nur zur Erwärmung der entstehenden 9 G. Th. Wasserdampf, so wird die Temperaturerhöhung

[1]) Die Rechnung gründet sich auf die Voraussetzung, dass die specif. Wärme des Wasserdampfes für höhere Temperaturen dieselbe sei, wie sie für niedrige Temperaturen bestimmt ist. Dass sich die specif. Wärme der elastischen Flüssigkeiten (Gase und Dämpfe) nicht mit der Temperatur ändert, kann nach den für atmosphärische Luft ausgeführten Bestimmungen (vergl. bei Wärme, specifische gasförmiger Körper) und nach theoretischen Betrachtungen angenommen werden.

[2]) Nach H. Sainte-Claire Deville (Compt. rend. T. LVI, p. 199; auch Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 190 f.) erreicht die durch Verbrennen von Wasserstoff in Sauerstoff hervorzubringende Temperatur nicht 2500°.

$\frac{28729}{9 \times 0,3616} = 8828^0$ betragen; es ist dies das Maximum des Temperatureffectes, welcher bei dem Verbrennen von Wasserstoff mit der gerade nöthigen Menge Sauerstoff in einem geschlossenen Raume, einer Eudiometerröhre z. B., möglich ist. Die Temperaturerhöhung ist wieder eine geringere, wenn die bei der Verbrennung frei werdende Wärme auch zur Erhitzung anderer Körper, als nur des Verbrennungsproductes, dient. Das Maximum der Temperaturerhöhung, welche bei der Verbrennung von Wasserstoff mit der gerade nöthigen Menge atmosphärischer Luft in einem geschlossenen Raume eintreten kann, berechnet sich zu

$$\frac{28729}{9 \times 0,3616 + 26,8 \times 0,1727} = 3644^0.$$

In ganz entsprechender Weise, wie hier für die Verbrennung des Wasserstoffs, haben sich auch für andere Gase die Maxima der Temperatureffecte berechnen lassen, welche bei ihrer Verbindung mit Sauerstoff oder anderen Gasen (Chlor z. B.) zu gasförmigen Producten — unter Umständen, wo sich die Gase frei ausdehnen können, oder in geschlossenen Räumen — eintreten können. *Kp.*

Waffen, antike. Die Waffen der Alten bestanden aus Bronze, wie nachstehende Analysen zeigen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
Kupfer .	89,7	85,6	91,8	99,7	90,7	90,2	89,6	83,6	92,0
Zinn . .	9,6	10,0	8,2	—	7,4	9,8	9,2	10,8	6,7
Blei . .	—	—	—	—	1,3	—	—	3,2	0,7
Eisen . .	0,3	0,4	Spur	—	Spur	Spur	0,3	0,6	0,3
Nickel .	—	—	—	—	—	—	—	Spur	0,3
Kobalt .	—	—	—	—	—	—	—	0,3	—

Nro. 1 bis 8 sind Analysen von Philipps[1]) von in Irland gefundenen celtischen Waffen, Nro. 1 bis 3 Schwertklingen, Nro. 4 Lanzenspitze, Nro. 5 bis 8 Streitäxte; Nro. 9 eine celtische Waffe in derNähe von Giessen gefunden, nach Fresenius[2]). *Fe.*

Wage nennt man im Allgemeinen eine Vorrichtung, welche dazu dient, zwei Kräfte dadurch zu vergleichen, dass man sie an dieser Vorrichtung ins Gleichgewicht bringt. So wird bei der gewöhnlichen Wage das Gewicht eines Körpers mit einem anderen bekannten Gewichte ins Gleichgewicht gebracht, bei der Federwage mit der Elasticität einer Feder, bei der Drehwage mit der Torsion eines Fadens oder Drahtes. Wenn man aber von einer Wage ohne weiteren Zusatz spricht, so versteht man darunter immer eine Vorrichtung, welche zur Bestimmung des Gewichtes eines Körpers durch ins Gleichgewichtsetzen mit anderen bekannten Gewichten dient.

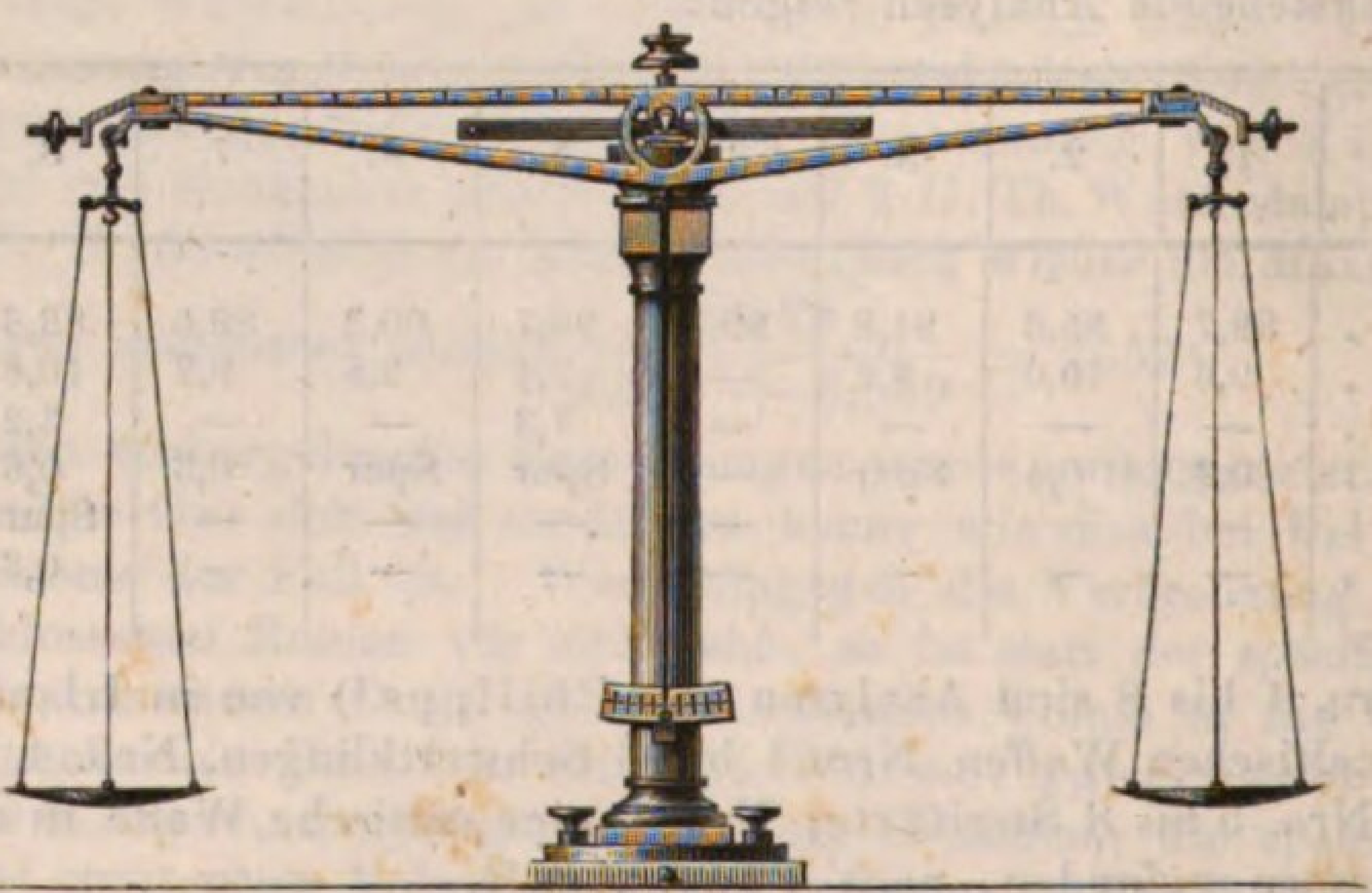
Die gewöhnliche Wage besteht aus einem gleicharmigen Hebel, der nahe seinen beiden Endpunkten Schalen trägt, in welche die Gewichte und die zu wägenden Massen gebracht werden können. Um den Stand des Wagbalkens, eben dieses Hebels, beurtheilen zu kön-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 216. — [2]) Ebendas. Bd. LIII, S. 136.

nen, ist die Zunge fest mit ihm verbunden, ein Zeiger, welcher die Lage der Verbindungslinie der Aufhängepunkte der beiden Wagschalen angiebt, auf welcher Linie die Axe der Zunge gewöhnlich rechtwinklig stehen soll. Bei den Wagen zum gewöhnlichen Gebrauche steht diese Zunge nach oben, und ihre Lage wird verglichen mit dem Stande der frei herabhängenden Scheere, welche den Wagbalken trägt, und welche als frei hängender schwerer Körper sich vertical stellt. Oft ist an der Scheere noch eine Marke, welche den verticalen Stand der Zunge angiebt, häufig auch ein Gradbogen, an welchem man auch die Abweichungen der Zunge von der verticalen Stellung erkennen kann. Bei den feineren Wagen steht die Zunge meist abwärts, und zeigt die Lage des Wagbalkens an einer Scale, einem Gradbogen, an, welcher an dem Gestelle der Wage festsitzt. Bei solchen Wagen muss das Gestell der Wage eine unveränderliche Lage gegen die Verticale haben, was gewöhnlich durch ein Senkel, das am Gestelle befestigt ist, und Schrauben am Fussbrette des Gestells, oder auch durch Wasserwagen, die auf diesem Gestelle angebracht sind, und Fussschrauben bewirkt wird.

Nachstehende Figur zeigt die Form der für analytische Zwecke am gewöhnlichsten gebrauchten Wage von zweckmässiger Construction.

Fig. 12.



Zur Theorie der Wage gehört Folgendes: Legt man durch den Aufhängepunkt des Wagbalkens eine Abscissenaxe parallel der Linie durch die beiden Aufhängepunkte der Schalen, und rechtwinklig auf diese Linie abwärts die Ordinatenaxe, sind dann a und $-a_1$ die Abscissen des rechten und des linken Aufhängepunktes der Schalen, b die Ordinate beider Aufhängepunkte; sind c und d die Coordinaten des Schwerpunktes des Wagbalkens; sind ferner A und A_1 die Massen der Wagschalen, P und P_1 die Massen der in diesen Schalen liegenden Körper, endlich W die Masse der Wagbalken, und stellt sich hierbei die Wage so ins Gleichgewicht, dass die Abscissenaxe mit der Horizontalen den nach unten gemessenen Winkel φ bildet, so ist

$$(A + P)(a \cos \varphi - b \sin \varphi) + W(c \cos \varphi - d \sin \varphi)$$
$$= (A_1 + P_1)(a_1 \cos \varphi + b \sin \varphi).$$

Den Winkel φ kann man in der Regel bei einer Wage nicht genau bestimmen, aber er soll jedenfalls sehr klein werden; daher die Differenz $a - a_1$ sehr klein sein muss. Der Mechaniker will, dass

$\varphi = 0$ werde, weshalb er sucht $a - a_1 = 0$ zu machen. Dies ist um so nothwendiger als bei einer grösseren Belastung nothwendig eine kleine Biegung des Balkens eintritt, wodurch b grösser und also wenn nicht $a = a_1$ ist, der Stand der Wage ein anderer würde.

Sollen beide Wagschalen vertauscht werden können, ohne dass der Stand der Wage sich ändert, so muss neben der ersten der beiden Gleichungen, welche man nach Erfüllung der ersten Bedingung in die Form

$$W(c \cos \varphi - d \sin \varphi) = (A_1 - A)\,(a \cos \varphi - b \sin \varphi)$$

bringen kann, noch die andere bestehen

$$W(c \cos \varphi - d \sin \varphi) = (A - A_1)\,(a \cos \varphi - b \sin \varphi).$$

Diese giebt mit der vorhergehenden die Bedingung $A = A_1$, d. h. beide Wagschalen müssen gleich schwer sein, und die weitere $c \cos \varphi - d \sin \varphi = 0$, welche sagt, der Schwerpunkt muss bei dieser Gleichgewichtslage vertical unter dem Aufhängepunkt des Balkens liegen. Ist $a = a_1$, so ist $\varphi = 0$ und dann muss also $c = 0$ sein, d. h. der Schwerpunkt des Balkens soll in der Linie liegen, welche durch den Aufhängepunkt des Balkens rechtwinklig auf die Verbindungslinie beider Aufhängepunkte der Schalen geht.

Wird zu dem Gewichte P in der rechten Schale ein kleines Gewicht p zugelegt, so ändert sich der Stand der Wage; es sei φ_1 der Winkel, welchen die Verbindungslinie beider Aufhängepunkte der Schalen nun mit der Horizontalen bildet. Man verlangt, dass die Differenz der Winkel $\varphi_1 - \varphi$ dem Gewichte p proportional sei, so dass man aus dieser Differenz das kleine Zulaggewicht berechnen kann (s. S. 497) Sind die beiden Winkel φ_1 und φ sehr klein, so kann man die Bogen für die Tangenten setzen und obiger Forderung ist also entsprochen. Will man noch, dass der Ausschlag $\varphi_1 - \varphi$ von der Belastung P unabhängig sei, so muss $b = 0$ sein, oder die Aufhängepunkte der Schalen und des Wagbalkens müssen in einer geraden Linie liegen. Ist dies der Fall, dann muss aber wegen der ersten Bedingung $a = a_1$ sein.

Ist b gleich Null, so wird der Ausschlag $\varphi_1 - \varphi = \frac{p\,a}{W\,d}$ und er ist also um so grösser bei demselben Zulaggewicht p je grösser der Hebelarm a je kleiner die Masse W des Wagbalkens ist, und je näher dessen Schwerpunkt unter der Linie liegt, welche die Aufhängepunkte verbindet. Dass dieser Schwerpunkt nicht in diese Linie fallen darf, ergiebt sich daraus, dass die Wage bei jeder Ungleichheit der beiden Belastungen der Schalen ganz umschlagen würde, und dass dann bei gleicher Belastung der Wagbalken in jeder Lage stehen bleiben würde. Noch weniger darf der Schwerpunkt über jener Linie liegen. Aus dem obigen Satz hat man vielfältig geschlossen, man müsse für eine empfindliche Wage einen langen Wagbalken nehmen. Dies ist aber falsch, da bei gleicher Tragfähigkeit das Gewicht des Balkens schneller wächst als die Länge des Balkens. Man hat also im Gegentheil den Wagbalken so kurz zu nehmen als dies das Volum der zu wägenden Körper erlaubt. Eine solche kurzarmige und leichte Wage wird empfindlicher sein und ein schnelleres Wägen gestatten.

Von jeder Wage muss man verlangen, dass sie bei leeren Schalen, und bei gleicher Belastung beider denselben Stand annimmt.

Die Empfindlichkeit der Wage erfordert die vollkommene Beweg-

lichkeit des Wagbalkens um seinen Aufhängepunkt. Diese wird dadurch erreicht, dass man ihn mit einer Schneide aus gehärtetem Stahl auf eine oben vollkommen ebene Platte setzt, welche entweder selbst aus gehärtetem Stahl besteht oder noch besser aus einem harten Stein, Bergkrystall, Carneol u. dergl.

Die Richtigkeit einer Wägung verlangt, dass sich der Schwerpunkt der Wagschale und des auf ihr ruhenden Körpers vertical unter den Unterstützungspunkt der Schale stellt. Es muss also auch bei diesen Aufhängepunkten die freieste Beweglichkeit vorhanden sein. Sie werden deshalb ebenfalls aus Schneiden gebildet, die nach oben sehen, und aus gehärtetem Stahl bestehen. Auf ihnen ruht die Schale entweder mit Hülfe eines Stahlringes oder ebenfalls mit einer ebenen Platte aus gehärtetem Stahl oder hartem Stein. Das erste ist wohlfeiler und genügt bei Wagen, welche nur kleine Belastungen zu tragen haben; das letzte wird bei genauen stärkeren Wagen angewendet.

Zur Schonung der Schneiden und zur bequemeren Handhabung der Wage wird der Wagbalken in der Ruhe von seiner Unterlage abgehoben, und bei den feinsten Wagen werden in der Ruhe auch die Schalen von ihren Lagern abgehoben. Dazu dient eine Zahnstange, welche durch ein Rad in die Höhe gehoben werden kann. Sie trägt zwei Arme, welche bei ihrer Erhebung zuerst die beiden Auflagen der Schalen von ihren Schneiden abheben und dann den Wagbalken fassen und von seiner Unterlage abheben, so dass nun alle drei Schneiden frei sind. Hierzu sind vorn und hinten an der Wage sowohl an den Platten, welche die Schalen tragen, als an dem Wagbalken selbst Schrauben angebracht, welche nach unten in Spitzen auslaufen, denen konische Vertiefungen in den Abhebearmen entsprechen. Die Schalen und der Wagbalken ruhen dann mit diesen Spitzen in diesen konischen Vertiefungen, und beim Herablassen werden sich die Schalen mit ihren Aufhängeplatten und der Balken mit seiner Schneide immer in derselben Weise wieder auflegen.

Das Auflegen oder Abnehmen der Gewichte geschieht immer bei gehobenem und also in Ruhe gehaltenem Balken; erst nachdem die Gewichte aufgelegt oder abgenommen und die Schalen zur Ruhe gebracht sind, wird der Balken wieder auf seine Unterlagsplatte langsam herabgelassen.

Zur Regulirung oder Justirung der Wage sind gewöhnlich an den beiden Schneiden der Schalen Correctionsschrauben angebracht, welche erlauben diese der Schneide des Wagbalkens parallel zu stellen, und die eine derselben zu heben oder zu senken, um alle drei Schneiden in eine Ebene zu bringen, auch die Entfernung der Schneiden zu berichtigen. An dem Wagbalken ist häufig oben ein kleines Fähnchen von Messing angebracht, das um eine verticale Axe drehbar, erlaubt den Schwerpunkt etwas weniges rechts oder links zu drehen, und ihn in die Verticale durch den Aufhängepunkt des Balkens zu bringen.

Dem Zwecke des Handwörterbuchs gemäss gehen wir hier nicht weiter auf die Betrachtungen der Mechanik ein, welche bestimmend sind bei der Construction einer Wage, sondern nehmen diese als vorhanden an und sehen, wie die Richtigkeit und die Empfindlichkeit derselben untersucht werden kann, wobei wir eine feinere Wage voraussetzen, wie sie von den Chemikern bei ihren Analysen gebraucht werden (s. Fig. 12 S. 494).

Bei der Bestimmung eines Gewichtes lässt man die Wage entwe-

der zur Ruhe kommen, und bemerkt den Stand der Zunge in dieser Ruhelage, oder man beobachtet, welche Elongationen die Zunge während einer Reihe von aufeinander folgenden Schwingungen rechts und links von der Gleichgewichtslage erreicht. Das letzte ist in der Regel das schneller fördernde und genauere Beobachtungsmittel. Man muss aber dabei darauf sehen, dass die Wagschalen nicht in Schwingungen um ihre Aufhängungspunkte sind, da hierdurch die Drücke auf diese Aufhängungspunkte periodisch geändert werden.

Hat man drei aufeinanderfolgende Schwingungsweiten beobachtet, z. B. *a* rechts, *b* links, *c* wieder rechts, so werden in der Regel *a* und *c* nicht zusammentreffen, da die Schwingungsbogen nach und nach abnehmen; die Gleichgewichtslage der Zunge ist dann jedenfalls sehr nahe dem Mittel aus *b* und dem arithmetischen Mittel von *a* und *c*, oder

$$\tfrac{1}{2}\left(b + \frac{a+c}{2}\right) = \tfrac{1}{4}\,(a + 2b + c).$$

So sind z. B. die in der ersten hier folgenden Horizontalreihe enthaltenen Zahlen die Ablesungen, wobei zu bemerken ist, dass die Zehntel durch Schätzung erhalten wurden. Daraus sind durch Combination von je drei aufeinander folgenden Zahlen die Werthe von $a + 2b + c$ in der zweiten Spalte erhalten. Das Mittel aus dieser zweiten Reihe

+ 5,2	— 2,5	+ 3,0	— 1,0	+ 2,0	— 0,3	+ 1,4
	+ 3,2	2,5	3,0	2,7	2,8	—

ist 2,84 und also die Gleichgewichtslage der Zunge bei $\frac{1}{4} \times 2{,}84$ oder 0,71. Von diesem Mittel weichen die Bestimmungen, welche je drei aufeinander folgende Ablesungen geben, um + 0,09; — 0,09; + 0,04, — 0,03 — 0,01 ab. Diese Unterschiede sind ziemlich gross.

Das Erste, was man nun bei einer Wage zu untersuchen hat, ist, ob sie übereinstimmende Wägungen giebt. Dies kann dadurch geschehen, dass man beide Wagschalen mit nahe gleichen Gewichten belastet, und wie oben den Stand der Zunge bestimmt; dann die Wage in Ruhe setzt, und darauf die Wägung wieder vornimmt, dabei auch die Gewichte in ihrer Wagschale etwas aus der Mitte, mehr gegen den Rand bringt, auch wo dies angeht die Schalen in ihren Aufhängungsschneiden mehr nach vorn oder nach hinten bringt. So wurden bei einer Wage für vier Hebungen bei einer Belastung mit 10 Gramm in jeder Schale folgende Stände der Zunge erhalten.

	Mittel.	Differenzen.
2,29		+ 0,10
2,42	2,19	+ 0,23
1,85		— 0,34
2,19		+ 0,00
— 4,08		— 0,23
— 4,04	— 4,31	— 0,27
— 4,60		+ 0,29
— 4,51		+ 0,20

Durch eine Zulage von 1 Milligramm auf einer Seite wurde die zweite Reihe von Ständen in gleicher Weise erhalten. Aus beiden Reihen ergiebt sich der Ausschlag für ein Milligramm bei dieser Belastung gleich 6,50 Scalentheilen. Es ist also die grösste für eine Wägung zu be-

fürchtende Differenz $\frac{0,34}{6,50} = 0,05$ Milligramm, oder diese Wage ist bei der hier gebrauchten Belastung auf 0,05 Milligramm sicher.

Dass manche Wagen eine solche Constanz der Wägungen, wie sie in dem obigen Beispiele liegt, nicht geben, rührt gewöhnlich daher, dass die Schneiden, an welchen die Wagschalen hängen, der Schneide mit welcher der Wagbalken auf seiner Unterlage ruht nicht genau parallel sind, und dass bei dem wiederholten Aufheben und Herablassen sich entweder der Wagbalken anders auf seine Unterlage aufstellt, oder dass die Wagschalen sich an anderen Stellen der Schneiden anhängen, wodurch die Hebelsarme andere werden. Es kann aber das verschiedene Ergebniss bei verschiedenen Wägungen auch davon herrühren, dass die Schalen nicht die hinreichende Beweglichkeit um ihre Anhängepunkte haben, oder diese Schneiden nicht hinreichend scharf sind. Natürlich sind ungleiche Erwärmungen der beiden Arme des Wagbalkens bei diesen Untersuchungen sorgfältig zu vermeiden.

Hat man sich auf die oben angegebene Weise überzeugt, dass die gebrauchte Wage bis auf eine zu vernachlässigende Grösse constante Angaben liefert, so kann man diese Wage jedenfalls zur Bestimmung der Gewichte oder vielmehr Massen der Körper gebrauchen, indem man auf einer Wagschale, oder durch Substitution wiegt was Borda angegeben hat. Man setzt im letztern Fall zuerst den Körper, dessen Masse bestimmt werden soll, auf der einen Wagschale *A* mit einer beliebigen aber sich nicht verändernden Tara auf der andern Wagschale *B* so ins Gleichgewicht, dass die Zunge sehr nahe vertical einspielt, und bestimmt den Punkt der Gleichgewichtslage wie oben durch Beobachtung der Schwingungsweiten. Diese Gleichgewichtslage der Zunge sei bei n Scalentheilen. Dann nimmt man den zu wägenden Körper von der Schale *A* ohne an der Tara etwas zu ändern, und bringt die Wage durch bekannte Gewichtsstücke, welche man auf *A* legt, wieder sehr nahe bei der verticalen Lage der Zunge ins Gleichgewicht; der Stand der Zunge, wie oben durch Schwingungen ermittelt, sei n_1 die Summe der aufgelegten Gewichte sei m Gramm. Legt man nun zu diesen noch etwa 1 Milligramm, und geht dabei die Zunge auf n_2 Scalentheile, so ist die Masse des Körpers m Gramm $+ \frac{n - n_1}{n_2 - n_1}$ Milligrm. Findet man z. B. die Einstellung der Zunge, wenn die Wagschale *A* mit dem Körper die Schale *B* mit der Tara belastet ist, gleich 1,07 Scalentheile; bringen 10,532 Grm. an die Stelle des Körpers nach *A* gebracht die Zunge auf — 2,46, und 1 Milligrm. mehr nach *A* gebracht die Zunge auf + 3,04, so ist $n_2 - n_1$ der Ausschlag für 1 Milligrm. 6,50 und die Masse des Körpers 10,532 Grm. $+ \frac{1,07 + 2,46}{6,50}$ Milligrm. = 10,53254 Grm. wobei, die Richtigkeit der Gewichte vorausgesetzt und abgesehen von dem Auftriebe der Luft, noch die vierte Decimalstelle bei einer Wage wie die oben beispielsweise gebrauchte richtig sein wird.

Von der jedesmaligen Bestimmung des Ausschlags für ein bestimmtes Zulagegewicht, oben 1 Milligrm., dispensirt man sich zuweilen für die Erreichung der möglichsten Genauigkeit ist das aber nicht zu billigen.

Das Wägen durch Substitution erfordert zwei Operationen, wenn

man die Bestimmung des Ausschlags nicht mit rechnet; es ist deshalb etwas zeitraubender als das Wägen auf beiden Seiten der Wage. Wo es auf Genauigkeit ankommt, muss man immer die Methode des Wägens durch Substitution wählen, weil mancherlei Zufälligkeiten die zu anderen Zeiten richtig gewesene Wage unrichtig machen können, wohin namentlich eine ungleiche Erwärmung beider Wagbalkenarme gehört, welche schon bei grösserer Nähe des einen Arms an einer von der Sonne beschienenen Wand, an einem Fenster u. s. w. in einer Weise stattfindet, welche die Angaben der Wage influenziren.

Unter Umständen wird es nöthig sein sich des Wägens auf beiden Schalen zu bedienen, und hierfür muss man sich vergewissern, ob die Wage richtig sei, d. h. ob sie, wenn gleiche Gewichte an beiden Schalen ziehen, mit ihrer Zunge auf denselben Stand kommt, den diese bei leeren Schalen einnimmt, und zwar soll dieser Stand der verticale sein, so dass die Verbindungslinie der beiden Aufhängepunkte der Schale horizontal ist. Die Untersuchung wird gewöhnlich so vorgenommen, dass man die Wage zuerst leer einspielen lässt, wo die Zunge sich also vertical stellen soll. Dann bringt man auf beide Wagschalen gleiche Gewichtsstücke, und legt dem einen kleine Gewichte zu bis die Wage wieder einspielt d. h. die Zunge vertical steht. Da man aber in der Regel nicht weiss, ob die als gleich bezeichneten Gewichtsstücke auch in der That dasselbe Gewicht haben, so vertauscht man nun die Gewichte in beiden Wagschalen; spielt die Wage nun wieder ein, so ist sie richtig d. h. die beiden Hebelarme sind gleich gross. Die nun in beiden Wagschalen liegenden Gewichte sind dann ebenfalls gleich gross.

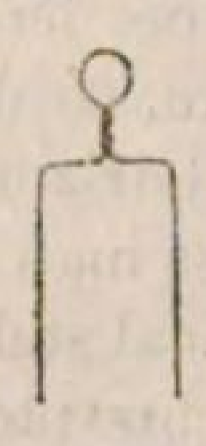
Gewöhnlich verlangt man von dem Mechaniker bei Wagen zu möglichst genauen Massenbestimmungen, dass der Ausschlag unabhängig von der Belastung der Wagschalen bei demselben Zulagegewicht z. B. 1 Milligramm sei. Dies verlangt bekanntlich, dass die Aufhängepunkte der Wagschalen und der Aufhängepunkt des Wagbalkens in einer geraden Linie liegen. Wie weit diese Bedingung bei einer vorhandenen Wage erfüllt sei, lässt sich dadurch erkennen, dass man den Ausschlag etwa für 1 Milligramm bei leeren Schalen und dann bei immer höherer gleicher Belastung beider Schalen, wie dies oben beispielsweise geschehen ist, bestimmt. So fand sich früher bei der oben gebrauchten Wage der Ausschlag für 1 Milligramm bei einer Belastung jeder der Schalen bis zu 10 Gramm gleich 11,5 Scalentheilen mit geringen und unregelmäsigen Schwankungen. Darüber hinaus wurde aber dieser Ausschlag wesentlich kleiner, nämlich bei den Belastungen jeder Schale mit 20 Grm. nur noch 6,9 Scalentheile und bei 50 Grm. Belastung nur noch 2,6. Dies ist ein Zeichen, dass bei diesen Belastungen schon merkliche Biegungen eintreten, durch welche die Aufhängepunkte der Schalen unter den Aufhängepunkt des Balkens kommen. Da sie jedenfalls noch innerhalb der Grenzen der Elasticität liegen, so wird eine kurz dauernde Belastung mit diesen Gewichten der Wage nicht geschadet haben; diese Wahrnehmung dient aber doch dazu, dass man weiss, dass es nicht zweckmässig ist, diese Wage regelmässig bis zu 20 Grm. zu belasten.

Würde sich die Grösse des Ausschlags bei derselben Wage und demselben Zulagegewicht nicht mit der Zeit ändern, so könnte man die Empfindlichkeit der Wage so reguliren, dass für die oben gebrauchte Wage z. B. der Ausschlag für 1 Milligramm gerade 10 Scalentheile

betrüge; dann würden mit der oben gebrauchten Bezeichnung $n - n_1$ unmittelbar die Zehntel-Milligramm angegeben. In der Regel wird man aber im Laufe der Zeit eine Aenderung des Ausschlags finden. Man kann bei den Wagen, wie eine oben (Fig. 12 S. 494), den Ausschlag grösser machen, wenn man die auf dem Wagbalken in der Mitte oben angebrachte Schraube etwas nach oben schraubt, wodurch der Schwerpunkt des Wagbalkens gehoben wird.

Um den Gebrauch der sehr kleinen Gewichtsstücke zu umgehen, benutzt man sehr häufig die sogenannten Reiter, das sind gebogene Drahtstückchen, welche 10 Milligramm wiegen, welche man auf den Arm des Wagbalkens aufsetzt, der dazu in 10 gleiche Theile eingetheilt ist. Je nachdem dieser Reiter auf den ersten, zweiten etc. Theilstrich aufgesetzt ist, giebt er 1, 2 . . . Milligrm. an, wobei man noch die Stücke zwischen den Theilstrichen wenn sie nicht getheilt sind schätzen kann. Bei den hierzu eingerichteten Wagen ist ein verschieb- und drehbares Stängchen angebracht, welches bis ausserhalb des Kastens der Wage reicht, und erlaubt den Reiter, ohne den Kasten zu öffnen, auf den Wagbalken zu setzen oder abzunehmen und ihn zu verrücken.

Fig. 13.



Sehr empfindliche Wagen mit längerem Wagebalken schwingen sehr langsam, und machen daher die Bestimmung eines Gewichtes ziemlich zeitraubend. Die oben beispielsweise gebrauchte Wage macht z. B. eine einfache Schwingung bei einer Belastung jeder Schale mit 1 Gramm in 21 Secunden; ihr Wagbalken hat eine Länge von ungefähr 40 Centimetern. Will man nur Gewichte von höchstens 1 Gramm bestimmen, so ist förderlicher, sich hierzu einer kleineren Wage zu bedienen. Eine andere kleinere Wage, welche bis 1 Gramm belastet werden kann, von nur 11 Centimeter Balkenlänge, die ebenfalls Zehntel-Milligramme noch sicher angiebt, macht eine Schwingung in 8 Secunden, und giebt also die Masse des zu wägenden Körpers bei derselben Genauigkeit in viel kürzerer Zeit. *Hz.*

Anhang.

Das Wägen ist für den Chemiker bei seinen Arbeiten von so hoher Wichtigkeit, dass es passend erscheint nach Beschreibung des Instruments noch Einiges in Bezug auf die Benützung beizufügen.

Das Wägen durch Substitution giebt allein relativ und absolut genaue Resultate; es soll daher die Regel sein, in dieser Weise zu wägen. Um hier in einer Operation fertig zu werden, bringt man nach Berzelius auf eine Schale z. B. auf die linke ein Gegengewicht, dessen Gewicht ein für alle Mal bestimmt ist, und welches etwas schwerer ist als der zu wägende Körper. Man bringt dann auf die andere Schale, hier also die rechte, den zu wägenden Körper, dem man dann die nöthigen Gewichtsstücke beifügt, um das Gleichgewicht herzustellen. Es ergiebt sich dann durch Abziehen dieser Gewichte auf der rechten Seite von dem bekannten Gewicht des Gegengewichts das richtige Gewicht des gewogenen Körpers auch bei einer ungleicharmigen Wage. Nur in sehr seltenen Fällen z. B. bei Münzproben wird die zu wägende Substanz unmittelbar auf die Schale gebracht; gewöhnlich wird sie auf einer Unterlage einem Tiegel, Schale u. dergl. gewogen. Bei der Wägung durch Substitution wären dann nach der gewöhnlichen

Weise vier Wägungen erforderlich. Man verfährt hier in der oben angegebenen Weise nach Berzelius; da man aber das absolute Gewicht des leeren Gefässes des Tiegels u. s. w. nicht wissen will, so braucht das absolute Gewicht des Gegengewichts nicht bekannt zu sein. Man tarirt daher z. B. den Tiegel gegen ein bestimmtes Gegengewicht, dessen Gewicht also nicht bekannt ist, durch Zulegung von Gewichten; man bringt dann die zu wägende Substanz in den Tiegel und tarirt gegen das gleiche Gegengewicht; natürlich sind bei der zweiten Wägung so viel weniger Gewichte zuzulegen als die Substanz wiegt; diese Differenz giebt also das Gewicht der letzteren. War z. B. das erste Mal 2,364 Grm., nach dem Einbringen der Substanz 1,156 Grm. beim Tariren zugelegt, so ist das Gewicht der letzteren natürlich 2,364 — 1,156 = 1,208 Grm. Man bringt bei den verschiedenen Wägungen das Gegengewicht immer auf die gleiche Seite z. B. in die linke Schale.

Zuweilen bestimmt man das Gewicht eines Körpers so, dass man zuerst das Gefäss mit der zu wägenden Substanz in der angegebenen Weise gegen ein Gegengewicht durch aufgelegte Gewichte tarirt; man schüttet dann einen Theil der Substanz oder die ganze Menge heraus, und tarirt jetzt das Gefäss wieder; die Differenz giebt das Gewicht der Substanz.

Als beim Wägen streng zu beobachtende Regeln ist noch anzuführen:

1. Die Wage soll in einem trockenen beschatteten Raum aufgestellt werden, mit der Vorsicht, dass sie sich nicht (durch die Nähe des Ofens z. B. oder Einfluss der Sonnenwärme) ungleich erwärme; und dass sie nicht an den Erschütterungen des Fussbodens Theil nehme. Bei eisernen Wagbalken soll darauf Rücksicht genommen werden, dass sie nicht im magnetischen Meridian stehe.
2. Die Schalen sollen vor dem Beginn des Wägens in der Regel zuerst ins Gleichgewicht gebracht sein.
3. Die Wage soll jedes Mal vor dem Auflegen oder Abnehmen auch eines kleinen Gewichtsstücks in Ruhe gesetzt werden; ebenso muss sie gleich nach Beendigung der Wägung in Ruhe gebracht werden.
4. Die Erfahrung lehrt, dass man um möglichst rasch zu wägen beim Auflegen der Gewichte immer streng systematisch der Reihenfolge der Gewichte nach verfahren muss; findet man z. B., dass 5 Grm. zu schwer ist, so lege man 2 Grm. auf; ist das zu wenig dann noch 2 Grm.; war es zu wenig so kommt es jetzt an 0,500 Grm., dann an 0,200 Grm. u. s. w. fort. Man braucht in dieser Weise durchschnittlich viel weniger Zeit zu einer Wägung als wenn man bald ein bald das andere Gewicht willkürlich probirt.
5. Es ist zweckmässig, die Gewichte zuerst nach den Lücken im Gewichtskasten aufzuschreiben, also zuerst die Gramme, dann die Zehntel-Gramme, dann Hundertel-Gramme, zuletzt Tausendtel-Gramme; die Richtigkeit der Angaben wird dann beim Einlegen der Gewichte von der Wagschale in die Gewichtkasten controlirt, und zwar in der Reihenfolge vom grössten Gewicht anfangend zum nächst grösseren und sofort.
6. Die zu wägenden Substanzen oder Gefässe dürfen nicht heiss sein, weil sonst ein Luftstrom von denselben in die Höhe geht, der sie hebt, also leichter erscheinen lässt. Ueberdies verdichten alle Körper beim Erkalten an ihrer Oberfläche eine gewisse Menge Feuchtigkeit und Luft wodurch sie schwerer werden.

7. Irgend hygroskopische Substanzen müssen in bedeckten oder verschlossenen Gefässen z. B. in einem Tiegel oder zwischen zwei Uhrgläsern u. s. w. gewogen werden, nachdem sie nöthigenfalls getrocknet in einem Exsiccator über Kalk oder Schwefelsäure erkaltet sind (s. d. Art. Austrocknen).
8. Bei der Wägung wird zunächst das Gewicht des Körpers in der Luft gefunden, d. h. es wird hier um so viel leichter gefunden als das von ihm verdrängte Volum Luft wiegt. Das richtige Gewicht $p' = p + v.\delta$, wo p das in der Luft gefundene Gewicht, v das Volum des Körpers und δ das Gewicht von 1 C.C. Luft bei der jeweiligen Dichtigkeit ist. Bei dem geringen Gewicht der Luft kann bei den meisten Wägungen, wo es sich doch nur um das Gewicht kleiner Volume handelt, die Correction vernachlässigt werden. Denn der Unterschied zwischen corrigirtem und uncorrigirtem Gewicht ist natürlich um so grösser je grösser das Volum des gewogenen Körpers ist. 100,000 Grm. Quecksilber bei 0° C. und 760 Millim. in der Luft gewogen würden im Vacuum = 100,0095 Grm. sein; 100,000 Grm. Glas (von 2,5 specif. Gewicht) = 100,052 Grm., 100,000 Grm. Wasser 100,129 Grm. sein. Diese Correction ist daher besonders beim Wägen grösserer Ballons anzubringen. Es ist nun aber auch das Gewichtsstück in der Luft etwas zu leicht, und zwar verliert 1 Grm. Messing in der Luft bei 16° C. und 760 Millim. Druck = 0,153 Milligrm.; 1 Grm. Silber = 0,116 Milligrm. und 1 Grm. Platin 0,057 Milligrm. So viel ein Körper Gramme wiegt, so viel Mal wäre die angegebene Grösse von dem Gewicht des gewogenen Körpers abzuziehen.

Will man daher die Correction weiter durchführen, so hat man diese bei dem gewogenen Körper selbst $p = a$, für das Gewichtsstück $= b$, und das richtige Gewicht des Körpers wäre dann $p + (a - b)$. Weitere Correctionen für Feuchtigkeit der Luft, Temperatur und Barometerstand können für die chemischen Untersuchungen mit seltenen Ausnahmen vernachlässigt werden. *Fe.*

Wagit wurde von Radoszkowski[1]) ein Mineral von Nischni-Jagurt am Ural genannt, welches 26,0 Kieselsäure, 66,9 Zinkoxyd, 4,7 Wasser, 1,55 Kalk nebst Spuren von Kupfer und Eisen enthält und hiernach dem Hemimorphit sehr nahe steht, aber etwas weniger Wasser enthält. Es bildet krystallinische Ueberzüge, ist blau bis grün und hat die Härte = 5,0, dagegen das specif. Gewicht nur = 2,707. *K.*

Wagnerit, Pleuroklas, phosphorsaurer Talk, hemiprismatisches Flusshaloïd, hemiprismatischer Dystomspath, *Magnésie phosphatée*, *Phosphate de Magnésie*, $MgF + 3MgO.PO_5$ nach den Analysen von Fuchs[2]) und Rammelsberg[3]), mit etwas Kalk, Eisen- und Manganoxydul. Derselbe krystallisirt klinorhombisch und bildet kurze prismatische flächenreiche Krystalle, an denen die verticalen Flächen, ausser denen des Prisma $\infty P = 57^{0}35'$ vertical gestreift sind. Er ist unvollkommen spaltbar parallel den Flächen ∞P und den Querflächen, in Spuren parallel der Basisfläche, welche gegen die Hauptachse unter $63^{0}25'$ geneigt ist. Der Bruch ist muschlig bis un-

[1]) Compt. rend. T. LIII, p. 107. — [2]) Schweig. Journ. f. Chem. Bd. III, S. 269. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 256.

eben. Weingelb, honiggelb, grau bis weiss, wachs- bis glasartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend. Härte = 5,0 bis 5,5, specif. Gewicht = 2,28 bis 3,15. Vor dem Löthrohre schmilzt der Wagnerit sehr schwer und nur in dünnen Splittern zu dunklem grünlichgrauen Glase; mit Schwefelsäure befeuchtet färbt er die Flamme schwach blaulichgrün; in Borax und Phosphorsalz schmilzt er leicht und vollkommen zu klarem auf Eisen reagirendem Glase, schmilzt mit Soda unter Brausen, ohne sich aufzulösen. Das Pulver löst sich in erwärmter Salpeter- oder Schwefelsäure langsam auf etwas Fluorwasserstoffsäure entwickelnd. Das seltene Mineral findet sich mit Quarz auf Klüften eines mürben thonschieferartigen Gesteins im Höllengraben bei Werfen in Salzburg. *K.*

Wahlanziehung, Wahlverwandtschaft s. unter **Verwandtschaft** S. 234.

Wahlverwandtschaft, doppelte oder einfache s. S. 234; **V. prädisponirende** s. S. 236; **V. reciproke** s. S. 237; **V. ruhende oder trennende** s. S. 234.

Waid, *Isatis tinctoria* L. Diese Pflanze wird seit alten Zeiten zum Blaufärben angewendet, und war hierzu vor Einführung des Indigo von grosser Bedeutung. Die Pflanze ward von Chevreul untersucht; Schunck[1]) zeigte, dass die Blätter weder Indigblau noch Indigweiss enthalten, sondern eine durch Alkohol ausziehbare gepaarte Verbindung das Indican $C_{52}H_{33}NO_{36}$, welches mit verdünnten Säuren erhitzt zerfällt in Indigblau und eine süssschmeckende Substanz:

$$\underbrace{C_{52}H_{33}NO_{36}}_{\text{Indican}} + 2HO = \underbrace{C_{16}H_5NO_2}_{\text{Indigblau.}} + 3\,C_{12}H_{10}O_{12}.$$

Die Waidpflanze wird in Deutschland (Thüringen, Schlesien u. s. w.) in Frankreich u. a. O. gebaut, sie wird im März gesäet, im Juni werden die Blätter zum ersten Mal geschnitten; sie liefern später noch mehrere Schnitte, die letzten sind aber nicht so farbreich wie die ersten. Die Blätter werden theils getrocknet in den Handel gebracht, oder sie werden gemahlen, worauf man den Brei in Haufen schlägt, hier einige Zeit lässt, dann die Masse in Ballen (*pains, balls*) formt und danach trocknet und in den Handel bringt. Der Waid dient, da er im feuchten Zustande leicht gährt, in der Waidküpe oder Waidindigküpe zum Reduciren des Indigo (s. unter Indigküpe, Bd. IV. S. 27). *Fe.*

Waidküpe, Waidingküpe s. unter **Waid**.

Waifa. Unter diesem Namen kommt nach Martius auch das als chinesische Gelbbeeren bezeichnete Farbmaterial in den Handel, nach ihm aus den unentwickelten Blüthenknospen von *Sophora japonica* bestehend.

Walchowit, Retinit zum Theil, $C_{12}H_9O$ nach Schrötter[2]). Wurde früher zum Retinit gerechnet und findet sich bei Walcho in

[1]) Philosoph. Mag. [4] T. X, p. 73; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 321; Chem. Centralbl. 1856, S. 50. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 61.

Mähren. Er bildet gerundete bisweilen mehrere Zolle im Durchmesser haltende Stücke, ist amorph, hat muschligen Bruch, ist wachs- bis strohgelb, braun gestreift und geflammt, wachsartig glänzend, durchscheinend bis an den Kanten, hat gelblichweissen Strich, ist spröde, hat die Härte = 1,5 bis 2,0 und das specif. Gewicht = 1,035 bis 1,069. Bei 140° C. wird er durchscheinend und elastisch, bei 250° C. schmilzt er und bildet ein gelbes Oel. Angezündet brennt er mit stark russender Flamme und aromatischem Geruch. Alkohol löst 1,5, Aether 7,5 Proc. auf. In Schwefelsäure ist er zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit auflöslich. *K.*

Waldheimit nannte C. Rammelsberg [1]) ein grünes strahlsteinähnliches Mineral aus dem Serpentin von Waldheim in Sachsen, welches nach Knop [2]) 58,58 Proc. Kieselsäure, 10,65 Magnesia, 10,84 Kalk, 12,64 Natron, 5,66 Eisenoxydul, 0,36 Manganoxydul und 1,72 Thonerde enthält. Die Härte ist = 5,0 und das specif. Gewicht = 2,957. *K.*

Waldmeister, syn. *Asperula odorata* L. (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 387.

Walkerde, Walkererde, syn. Smektit.

Walkthon, syn. Smektit.

Wallfischthran, *Huile de baleine*, *Whale-oil*, wird durch Auslassen des Speckes der Wallfische, Cachelote, Seehunde, Delphine und ähnlicher Thiere erhalten. Der gewöhnliche Wallfischthran ist braun, von unangenehmem Geruch, von 0,927 specif. Gewicht bei 20° C.; bei 0° C. setzt er feste Fette ab. Beim Verseifen giebt der Thran neben den gewöhnlichen Fettsäuren Stearinsäure, Palmitinsäure und Oleïnsäure auch flüchtige Fettsäuren (s. weiter Fischthran unter Fette Bd. III, S. 108). Der Wallfischthran dient zur Darstellung von Schmierseifen, von Sämischleder, zur Beleuchtung u. s. w.

Wallnuss, *Juglans regia* L. Ein ursprünglich in Persien einheimischer Baum, dessen Früchte als „Wallnüsse" oder „welsche Nüsse" bekannt sind. Die grünen Schalen der Früchte enthalten nach Braconnot einen eigenthümlichen Bitterstoff neben Citronsäure, Aepfelsäure, Gerbstoff u. s. w. Nach Buchner ist der veränderliche Theil der Wallnussschalen und der Blätter nicht Gerbstoff, sondern eine eigenthümliche Säure die Juglanssäure, die an der Luft in einen neutralen braunen unlöslichen Farbstoff das Juglansbraun übergeht.

Die reifen Fruchtkerne enthalten 40 bis 50 Proc. fettes Oel von grünlichgelber oder gelber Farbe, von mildem Geschmack und Geruch, sein specif. Gew. = 0,926, es erstarrt bei — 27° C. Es löst sich wenig in Alkohol und trocknet an der Luft leicht. Nach Saussure und Hermann enthält es in 100 Thln. 79 bis 80 Kohlenstoff und 10,5 bis 11,0 Wasserstoff.

Nach Vogel und Reischauer [3]) enthalten die frischen Nussschalen einen eigenthümlichen Körper, den sie Nucin nennen; sie stellen ihn dar, indem sie den ätherischen Auszug der Schalen mit gelöstem neu-

[1]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 780. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 360. — [3]) Buchn. N. Repert. Bd. V, S. 106; Bd. VII, S. 1.

tralen salpetersauren Kupferoxyd bis zum Eintreten einer rein blutrothen Färbung versetzen, dann die ätherische Lösung abgiessen und mit Salpetersäure bis zur blaugrünen Färbung versetzen; durch Verdunsten der Aetherlösung wird das Nucin rein gelb erhalten. Dieser Körper ist stickstofffrei, er bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Aether, sublimirt, wenn mit Quarzsand gemengt erhitzt bei etwa 90° C. in Blättchen oder Nadeln. Das Nucin wird durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze roth gefärbt; die rothe Lösung in Ammoniak giebt auf Zusatz von Ammoniak einen braunrothen flockigen Niederschlag, der sich in Ammoniak wieder mit rother Farbe löst.

Staffel[1]) hat die Asche des Holzes, der Rinde und der Blätter im Frühjahr und im Herbst untersucht; Glasson[2]) die Asche der Wallnuss selbst.

	Holz.		Rinde.		Blätter.		Nuss.
	Frühjahr.	Herbst.	Frühjahr.	Herbst.	Frühjahr.	Herbst.	
Aschenprocente der frischen Substanz	0,90	1,47	1,38	3,68	1,09	2,57	0,67
Aschenprocente der trockenen Substanz	10,03	2,98	8,75	6,40	7,72	7,0	—
Kali	40,8	14,9	44,5	11,0	42,0	25,5	27,1
Kalk	22,5	55,9	18,4	70,1	26,9	53,6	21,6
Magnesia	8,9	8,1	7,2	10,5	4,8	9,8	7,7
Thonerde	—	—	—	0,3	0,2	0,06	—
Eisenoxyd	2,7	2,2	0,8	0,4	0,4	0,5	0,7
Schwefelsäure	4,9	3,1	4,4	0,1	2,6	2,6	2,3
Kieselerde	2,4	2,8	2,7	0,7	1,2	2,0	1,1
Phosphorsäure	14,9	12,2	19,9	5,8	21,1	4,0	35,6
Chlorkalium	3,1	0,6	1,9	0,9	1,0	1,7	0,8

Verschiedene Präparate aus den Blättern und grünen Fruchtschalen der *Juglans regia* sind in der Medicin angewendet; das Oel der Fruchtkerne wird besonders als Speiseöl benutzt. *Fe.*

Wallonschmiede, s. unter Eisen (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1057).

Wallrath[3]), *Spermaceti*, *Cetaceum*, *Blanc de baleine*. Ein wachsartiges Thierfett von dem Pottfisch oder Cachelot *Physeter macrocephalus* L. stammend, welches aber auch in anderen Walen *Ph.*

[1]) Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXIV, S. 129; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 379; Pharm. Centralbl. 1851, S. 146.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 343.

[3]) Chevreul, Recherches sur les corps gras p. 30. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXII, p. 5; T. LXXIII, p. 124; Journ. f. prakt. Chem. Bd. VII, S. 449; Bd. IX, S. 285; Bd. XXI, S. 267. — Stenhouse, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 253. — Smith, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLII, S. 241. — Radcliff, Ebend. Bd. XLIII, S. 349. — Heintz, Pogg. Annal. Bd. LXXXVII, S. 267 u. 553; Bd. XCII, S. 429 u. 528; Bd. XCIII, S. 519; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 29 u. 299; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 30; Bd. LXII, S. 349 u. 482; Bd. LXIII, S. 364; Bd. LXVI, S. 19; Pharm. Centralbl. 1854, S. 585 u. 907.

Tursio, *microps* u. a., in dem Fett einiger Delphine wie *D. edentulus* u. a. vorkommt. Man glaubte früher, dass dieses Fett das Sperma der Wallfische sei, daher der Name „Spermaceti" so wie der Name „Wallrath". Das Fett findet sich in dem lebenden Pottfisch in flüssigem Thran gelöst in den Höhlen der Schädelknochen; beim Erkalten nach dem Tode scheidet es sich krystallinisch ab. Durch Abseihen und Abpressen und Behandeln mit verdünnter Aetzlauge wird es von dem anhängenden Thran befreit und dann in Wasser umgeschmolzen.

Der Wallrath des Handels ist eine halbdurchsichtige weisse schön blättrig krystallinische Masse, die sich talkartig anfühlt und zerreiben lässt, geruchlos und geschmacklos ist. Der Wallrath hat ein specif. Gewicht von 0,943 bei 15° C., er schmilzt bei 45° bis 50° C.

Person fand den Schmelzpunkt zu 42,7°, Bunsen bei gewöhnlichem Atmosphärendruck zu 47,7°; bei 29 Atmosphärendruck = 48,3° und bei 156 Atmosphären = 50,9° C. Die specif. Wärme zwischen + 3° und — 21° C. ist nach Person 0,385.

Der Wallrath ist unlöslich in Wasser, löst sich in kochendem absoluten Alkohol, scheidet sich beim Erkalten aber wieder grösstentheils krystallinisch ab; in Aether, in flüchtigen und fetten Oelen löst er sich leicht, ebenso in Benzol und anderen flüssigen Kohlenwasserstoffen.

Der Wallrath des Handels enthält neben dem festen sogenannten Wallrathfett oder Cetin noch etwas flüssiges Wallrathöl beigemengt; um letzteres zu trennen, wird der Wallrath gepulvert, wiederholt mit Alkohol ausgezogen, und dann aus kochendem absoluten Alkohol oder aus heissem Aether umkrystallisirt. Der so gereinigte Wallrath ward früher als eine reine chemische Verbindung angesehen, welche den Namen Wallrathfett, Cetin oder Cetinfett erhielt; Dumas sah, dass dieser Körper beim Verseifen nicht Glycerin, sondern einen von ihm Aethal genannten Körper gebe neben Margarinsäure und Oelsäure; Smith und Stenhouse zeigten, dass reines Cetin keine Oelsäure gebe (nur rohes Wallrath giebt Oelsäure), sondern Aethalsäure, so dass das Fett also äthalsaures Aethal $C_{32}H_{33}O . C_{32}H_{31}O_3$ sei. Die Aethalsäure ward später als identisch mit Palmitinsäure erkannt; die Untersuchungen von Fridau (s. Cetyloxydhydrat 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 926) stellten fest, dass das Aethal zu den Alkoholen zu rechnen sei, das darin enthaltene Radical $C_{32}H_{33}$ erhielt den Namen Cetyl, daher wird dieser Alkohol Cetylalkohol, Cetyloxydhydrat genannt; das Cetin ist danach palmitinsaures Cetyloxyd $C_{32}H_{33}O . C_{32}H_{31}O_3$. Nach den späteren Untersuchungen von Heintz giebt aber das Wallrathfett beim Verseifen neben Palmitinsäure auch noch geringe Mengen Stearinsäure ($C_{36}H_{36}O_4$), Myristinsäure ($C_{28}H_{28}O_4$) und Laurostearinsäure ($C_{24}H_{24}O_4$); dann erhält man neben Cetyloxydhydrat oder Aethal ($C_{32}H_{34}O_2$) Spuren von Glycerin und von Stethal oder Stearicylhydrat dem Alkohol der Stearinsäurereihe $C_{36}H_{38}O_2$, Methal den Alkohol der Myristinsäure ($C_{28}H_{30}O_2$) und den Alkohol der Laurostearinsäure Lethal $C_{24}H_{26}O_2$. Danach wäre das Cetin ein Gemenge, welches die Verbindungen der genannten Radicale mit den ihnen entsprechenden Fettsäuren enthält; ausserdem enthält es nach Heintz noch in sehr geringer Menge einen indifferenten leicht schmelzbaren Körper, dessen Formel nicht bestimmt ist, er fand ihn früher $C_{18}H_{18}O_2$, später $C_{24}H_{24}O_2$ (gefunden 77,8 Kohlenstoff und

13,3 Wasserstoff). Die Hauptmasse des Wallrathfetts ist jedenfalls palmitinsaures Cetyloxyd.

Das Cetin krystallisirt aus kochendem absoluten Alkohol oder Aether in schön perlmutterglänzenden Blättchen, die sich in 40 Thln. Alkohol von 0,82 beim Sieden lösen, beim Erkalten sich aber fast vollständig wieder abscheiden; in Aether, Terpentinöl u. s. w. löst das Fett sich leicht. Es schmilzt nach Smith bei 49° C., nach Heintz kann durch Umkrystallisiren ein bei 53,5° C. schmelzendes Fett erhalten werden, welches die oben angegebenen Bestandtheile noch enthält.

Bei Abschluss der Luft langsam und in kleiner Menge auf 360° C. erhitzt verflüchtigt sich das Cetin unzersetzt, beim raschen Erhitzen und bei Anwendung grösserer Quantitäten zerfällt es in Palmitinsäure und einen Kohlenwasserstoff das Ceten (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 916) ($C_{32}H_{33}O$. $C_{32}H_{31}O_3$ = $C_{32}H_{32}O_4$ + $C_{32}H_{32}$). Ein kleiner Theil zerfällt in secundäre Zersetzungsproducte ölbildendes Gas, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Kohle; diese Producte bilden sich aber erst gegen Ende der Destillation. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird der Wallrath oxydirt; es bilden sich nach Smith keine Korksäure, zuerst namentlich Pimelinsäure und Adipinsäure, welche dann durch weitergehende Oxydation zu Bernsteinsäure werden; nach Arppe[1]) bildet sich ausser Oenanthylsäure ein ölartiger Körper, dann Bernsteinsäure, Korksäure und zwei in Wasser schwer in Aether leichter lösliche Säuren, eine bei 90° C. schmelzende, und eine zweite der Azelainsäure nahe stehende bei 130° C. schmelzende Säure. Das Wallrathfett wird durch wässerige Kalilauge schwierig verseift, leichter durch Kochen mit alkoholischer Aetzlauge oder durch Schmelzen mit Kalihydrat; es entsteht Cetyloxydhydrat und Palmitinsäure (s. d. Art.).

Der Wallrath findet, da er nicht ranzig wird, zu manchen Salben Verwendung, besonders auch für Cosmetics; er brennt mit sehr hellleuchtender Flamme und dient daher auch zur Darstellung von Kerzen, die in gleicher Weise wie Wachskerzen dargestellt werden, wegen ihres hohen Preises aber seltener in Anwendung kommen, in England jedoch in verhältnissmässig grösserer Menge consumirt werden. *Fe.*

Wallrathfett, der Hauptbestandtheil des Wallraths (s. S. 506).

Wallrathöl, Wallraththran, der im rohen Wallrath dem festen Fett beigemengte Thran (s. S. 506).

Wallrathsäure, syn. **Aethalsäure** oder **Cetinsäure** und **Cetylsäure**; in reinem Zustande identisch mit Palmitinsäure s. S. 506.

Walmstedtit, syn. **Magnesit**.

Walrath, syn. **Wallrath**.

Wandflechte, *Parmelia parietina* Ach. Diese zu den Lichenen gehörende Pflanze findet sich ganz allgemein auf Steinen, Mauern, Dächern und Bäumen; sie enthält nach Herberger neben anderen Stoffen einen gelben Farbstoff, den er Parmelgelb oder Wandflechtengelb nannte, welches unreine Chrysophansäure ist (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 16),

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 295.

neben einem rothen nicht näher untersuchten Farbstoff Parmelroth oder Wandflechtenroth (s. Bd. VI, S. 97). Die Wandflechte enthält weiter nach Gumprecht eine sehr geringe Menge (in 20 Pfd. 5 Grm.) eines flüchtigen grünen Oels von butterartiger Consistenz, das leichter als Wasser ist und einen unangenehmen Geschmack und Geruch hat.

Nach Thomson enthält die Flechte 6,75 Proc. Asche und diese enthält 68,5 Proc. Kieselerde, 0,7 Proc. Natrium - Chlorid - Sulfat und Phosphat, 22,0 Proc. Eisenoxyd, phosphorsaures Eisenoxyd und Kalkphosphat und 8,8 Proc. kohlensauren Kalk. *Fe.*

Wandstein, syn. **Ankerit**.

Wanne, pneumatische, nennt man die Behälter, in welche man Quecksilber, Wasser oder Salzlösungen giebt, um darüber Gase aufzufangen. Man fertigt die Wannen aus Porcellan (2. Aufl. Bd. I, S. 876 u. 880), aus Gusseisen (2. Aufl. Bd. I, S. 950, 952 u. 956), aus Holz mit zwei gläsernen Seitenwänden (2. Aufl. Bd. I, S. 880 u. 940). Grosse Wannen für Wasser macht man aus Holz und legt sie mit Guttapercha-Platten aus, die man durch ein heisses Eisen an den zusammenstossenden Rändern erweicht und fest auf einander drückt. Früher pflegte man dazu Bleiplatten zu verwenden. *V.*

Warwickit nannte Shepard [1]) ein undeutlich krystallisirtes für klinorhombisch gehaltenes Mineral von Warwick in New York, welches nach Shepard 27,33 Proc. Fluor, 64,71 Titan, 7,14 Eisen, 0,80 Yttrium und Spuren von Aluminium enthalten soll. Es ist in einer Richtung vollkommen spaltbar, hat unebenen Bruch, ist dunkelbraun bis eisenschwarz, auf den Spaltungsflächen in Kupferroth ziehend, glasartig glänzend, auf den Spaltungsflächen perlmutterartig bis halbmetallisch, ist undurchsichtig, in dünnen Splittern röthlichbraun durchscheinend, hat braunen Strich, ist spröde, hat die Härte = 5,5 bis 6 und das specif. Gewicht = 3,0 bis 3,3. Im Kolben giebt es Flusssäure. Vor dem Löthrohre ist es nicht schmelzbar, wird aber lichter. Mit Borax schmilzt es unter Aufwallen zu einem Glase, welches heiss gelb und undurchsichtig, nach dem Abkühlen klar und blassgrün wird. Nach Smith [2]) soll das Mineral gegen 20 Proc. Borsäure enthalten. *K.*

Waschblau. Um bei der Wäsche den gelblichen Schein zu verdecken pflegt man nach dem Waschen mit der Stärke etwas blauen Farbstoff aufzutragen, indem man sie durch Wasser oder verdünnten Kleister zieht, worin blaue Farben suspendirt sind.

Früher bediente man sich dazu entweder des Indigcarmins (Bd. IV, S. 22 u. Bd. VII, S. 20) oder des Berlinerblaues (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 970, lösliches S. 971), welche im feuchten Zustand mit Stärkmehl gemischt zu einer Paste angestossen in Kugeln oder Täfelchen geformt und getrocknet wurden, auch unter dem Namen Neublau bekannt sind. Gemische von beiden (Bd. V, S. 533) sind als Waschblau nicht zu empfehlen. Selten ist Lackmus dazu verwendet und Smalte ist wegen zu grosser Schwere und Härte längst durch jene Farben verdrängt.

[1]) Sillim. Americ. Journ. T. XXXIV, p. 313; T. XXXVI, p. 85; Pogg. Annal. Bd. LI, S. 242. — [2]) Sillim. Americ. Journ. [2.] T. XVI, p. 293.

Es sind allerlei specielle Vorschriften zu der Darstellung des Berlinerblaues wie des Indigcarmins [1]) gegeben worden, heutzutage aber empfiehlt man mit Recht nur Ultramarin [2]) zu diesem Zwecke, denn sowohl das Berlinerblau wie der Indig sind insofern sehr ungeeignet, als sie bei wiederholter Wäsche durch die Einwirkung der Lauge verändert werden und dieselbe gelb färben, indem aus dem Berlinerblau sich Eisenoxyd auf die Wäsche ablagert, der Indig aber, der schon von Haus aus wegen eines Stiches ins Grünliche weniger zu empfehlen ist, leicht Spuren von braunem Pigment hinterlässt. Die Farbe des Ultramarins aber wird durch die Einwirkungen, welchen die Wäsche in der Regel ausgesetzt ist, nicht beeinträchtigt.

Am besten eignen sich die leichtesten feinsten Sorten des Ultramarins, welche nicht die intensivsten zu sein pflegen und bei ihrer Bereitung einer geringeren Hitze ausgesetzt, daher wenig gesintert waren.

Um Ultramarin zum Wäschebläuen zu verwenden ist es am besten, ihn trocken mit seinem 3- bis 4fachen Volumen Stärke zu mischen, mit kaltem Wasser zu einem Brei anzurühren und diesen langsam in eine grosse Menge siedendes Wasser unter fleissigem Rühren einzugiessen. Er bleibt auf diese Weise am besten suspendirt.

Bisweilen findet das Bläupapier Anwendung. Es wird nach Harczik [3]) bereitet, indem man geleimtes Papier mit feuchtem Indigcarmin einreibt, trocknet und presst, dies Papier aber in dem Wasser abspült worin man Wäsche bläuen will. Nimmt man ungeleimtes [4]) Papier, so zertheilt sich die Papiermasse zu leicht in dem Wasser und die auf der Wäsche sich ansetzenden Fasern beschmutzen dieselbe.

Um sich zu überzeugen, mit welcher Sorte von Blau man es zu thun hat, giesst man in eine weisse Unterschale etwas Essig, lässt einige Körnchen Waschblau hineinfallen, und erwärmt. Verschwindet die Farbe, so hat man es mit Ultramarin zu thun, wird sie roth mit Lackmus, bleibt sie unverändert mit Berlinerblau oder Indig. Giesst man jetzt ein Paar Tropfen Eau de Javell oder Chlorkalklösung zu, so entfärbt sich der Indig sofort, Berlinerblau bleibt unverändert. Erwärmt man Berlinerblau mit etwas Soda so wird es braun (Indig nicht); giesst man zu dem so braun gewordenen Berlinerblau viel Essig, so wird es sogleich wieder blau. *V.*

Wascheisen ist das aus den gepochten Hohofenschlacken durch Schlämmen erhaltene metallische Eisen.

Waschen, Auswaschen und Auslaugen (s. 2. Aufl. Bd. II. 1, S. 582).

Wascherz heisst der so fein in Gesteinen eingesprengte Bleiglanz, dass er für das unbewaffnete Auge kaum erkenntlich ist. *K.*

Waschflasche, s. unter Auslaugen (2. Aufl. Bd. II, S. 584).

Waschgold heisst das in secundärer Lagerstätte vorkommende und durch Waschen aus dem Sande der Flüsse und dem Seifengebirge

[1]) Leifchild, Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 399. — Meillet, ebendas. Bd. CXVIII, S. 75. — [2]) Hoffstaedt, ebendas. Bd. CXXXV, S. 464. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 79. — [4]) Ebendas. Bd. CXXVI, S. 160.

in Blättchen und Körnern erhaltene Gold im Gegensatz gegen Berggold, welches sich in seiner ursprünglichen Lagerstätte auf Gängen findet. *K.*

Washingtonit, syn. Titaneisenerz.

Wasit nennt Bahr das von Rensholm, einer Insel in den Scheeren von Stockholm, stammende Wasiumoxyd enthaltende Mineral, dem Orthit ähnlich; es ist braunschwarz glänzend in dünnen Splittern durchscheinend, und enthält ausser Wasiumoxyd: Thonerde, Eisenoxyd, Yttererde, Thorerde, Cer, Didym, Lanthan, Mangan, Kalk und Alkali. *Fe.*

Wasium, Wasiumoxyd. Bahr[1]) glaubt in einem schwedischen Mineral, welches er zuerst für Orthit hielt, das Oxyd eines neuen Metalles gefunden zu haben, welches er nach dem Familiennamen der alten schwedischen Königsfamilie Wasium nennt. Dasselbe Oxyd findet sich nach ihm auch im norwegischen Orthit und im Gadolinit von Ytterby. Das Wasiumoxyd wird durch Glühen des salpetersauren Salzes als bräunliches sandiges Pulver von 3,726 specif. Gewicht gefunden. Die Lösung der Salze wird durch Alkalien, auch durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag ist unlöslich in kaustischem, aber löslich in kohlensaurem Alkali; freie Oxalsäure und oxalsaure Salze fällen auch die sehr sauren Lösungen von Wasiumsalzen. Salpetersäure macht die Lösung von salpetersaurem Salz gerinnen; beim Abdampfen bleibt das Salz als firnissartige Masse zurück. Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Wasium giebt auf Zusatz von festem schwefelsauren Kali ein in warmen oder kaltem Wasser sehr schwer lösliches Salz.

Ob das Wasiumoxyd ein neues Element enthält, haben weitere Untersuchungen festzustellen. *Fe.*

Wasser, Wasserstoffoxyd, *Aqua*, ὕδωρ. Formel: HO, das Molekül Wasser wird als H_2O_2 oder $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2$ bezeichnet. Das Wasser findet sich frei allgemein verbreitet auf der Erde, starr im Eis und Schnee der Gletscher, flüssig in den Meeren Seen und Flüssen, gasförmig als nie fehlender Bestandtheil in der Luft, sowie in äusserst feinen Bläschen vertheilt in den Wolken.

Das flüssige Wasser bedeckt ungefähr $^{11}/_{15}$ der Erdoberfläche (von 9060500 Quadratmeilen der Erdoberfläche nimmt das Wasser 6636800 Quadratmeilen ein nach Berghaus). Das Wasser findet sich vielfach mit starren Körpern theils loser (verdichtet in den hygroskopischen Körpern; mit starren Körpern verbunden zu Lösungen), theils innig damit vereinigt (Krystallwasser, Halhydratwasser und Hydratwasser). Es bildet ferner einen nie fehlenden Bestandtheil aller organischen Wesen, der pflanzlichen wie der thierischen Organismen, deren Hauptmasse zuweilen sogar das Wasser ist; ältere Pflanzentheile enthalten oft 40 bis 50 Proc., ganz junge Pflanzentheile selbst über 90 Proc. Wasser; die weichen Thiertheile wie z. B. Fleisch enthalten etwa 75 Proc. Wasser. Von der Gegenwart des Wassers sind die Lebenserscheinungen so wie überhanpt viele chemische Processe wesentlich

[1]) Oefversight af Vetensk. Acad. Förhandl. 1862, p. 415; Poggend. Annal. Bd. CXIX, S. 572.

abhängig; mit Entfernung des Wassers hört unbedingt alles organische Leben auf. In dieser Beziehung konnte nach Aristoteles das Wasser als Element (neben Feuer Luft und Erde) und als Princip des Feuchten und Kalten bezeichnet werden. Doch sah man es bis um 1780 allgemein auch als einen einfachen Körper an, der freilich nach damaliger Ansicht durch Erhitzen sich in gewöhnliche atmosphärische Luft verwandeln könne, während anderentheils Luft sich durch Verdichtung (z. B. in den Wolken) wieder in Wasser verwandeln sollte. Weiter schloss man, dass Wasser sich in Erde verwandeln könne, weil Wasser, welches längere Zeit in Glasgefässen gekocht hatte, beim Abdampfen einen Rückstand hinterlässt. Lavoisier zeigte um 1770, dass diese Erde die vom Wasser beim Kochen aufgelösten Bestandtheile des Glases seien, was später (1777) von Scheele bestätigt ward. Priestley hatte (1774) gefunden, dass Wasserdampf durch eine glühende (poröse) Thonröhre geleitet unreines Stickgas gebe; von verschiedenen Seiten nahm man an (z. B. Girstanner noch 1800), dass Wasserdampf durch Abgeben von Sauerstoff zu Stickstoff werde (Kopp, Geschichte der Chemie).

Warltire und nach ihm Priestley hatten beobachtet, dass bei der Explosion von trockener atmosphärischer mit brennbarer Luft in trockenen Gefässen immer Feuchtigkeit entstehe. Dadurch wurde Cavendish (1781) zu Versuchen veranlasst, aus denen er schloss, dass beim Verbrennen von brennbarer Luft (Wasserstoff) sich nur Wasser bilde; er nahm daher an, das Wasser bestehe aus Phlogiston und Sauerstoff; er zeigte dass beim Verbrennen von Sauerstoff und Wasserstoff (ersteres dephlogistisirte Luft, letzteres Phlogiston nach der damaligen Ansicht) in den richtigen Verhältnissen beide Gase vollständig verschwinden, oder nur Verunreinigungen zurückbleiben. Lavoisier bestätigte später die Entdeckung von Cavendish, und bezeichnete nach der von ihm aufgestellten antiphlogistischen Theorie das Wasser zuerst richtig als eine Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff.

In Bezug auf die quantitative Zusammenzetzung des Wassers fand schon Cavendish, dass 1000 Vol. atmosphärischer Luft zum Verbrennen von 423 Vol. Wasserstoff hinreichen (welche Zahlen der Wahrheit sehr nahe kommen, denn 1000 Vol. Luft enthalten 210 Vol. Sauerstoff, welcher sich mit 420 Vol. Wasserstoff verbindet); Lavoisier gab an, Wasser bestehe aus 12 Vol. Sauerstoff auf 22,9 Vol. Wasserstoff; Humboldt und Gay-Lussac fanden, dass genau 2 Vol. Wasserstoff sich mit 1 Vol. Sauerstoff verbinden.

Dem Gewicht nach sollte nach Lavoisier und Meusnier das Wasser aus 85 Thln. Sauerstoff auf 15 Wasserstoff bestehen; Saussure fand (1807) 87,41 Sauerstoff auf 12,59 Wasserstoff; Biot und Arago 88,28 Sauerstoff auf 11,72 Wasserstoff. Die Versuche von Berzelius und Dulong gaben an, dass 100 Gew.-Thle. Sauerstoff sich mit 12,488 Wasserstoff verbinden; Dumas fand für 100 Thle. Sauerstoff im Mittel 12,515 Wasserstoff, Erdmann und Marchand fanden 12,49 bis 12,50 Wasserstoff; Regnault berechnete nach den specifischen Gewichten der Gase auf 100 Sauerstoff 12,52 Wasserstoff. In Rücksicht auf die Fehlerquellen nehmen wir an, das Wasser bestehe aus 100 Gew.-Thln. Sauerstoff auf 12,50 Wasserstoff, oder genau 8 Gew.-Thle. Sauerstoff auf 1 Wasserstoff oder 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff. Stas glaubt, dass auf 100 Gew.-Thle. Sauerstoff etwas mehr als 12,50 Gew.-Thle. Wasserstoff kommen.

Die Zusammensetzung des Wassers ergiebt sich dem Volumen nach durch Elektrolyse des Wassers, wie beim Verpuffen oder Verbrennen von reinem Wasserstoff und reinem Sauerstoff. Wird bei der Elektrolyse das Wasser nicht zu stark angesäuert und erwärmt, damit sich nicht Ozon bildet, so werden genau 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff erhalten. In dem gleichen Verhältniss werden beide Gase beim Verbrennen consumirt. Aus diesem Volumverhältniss und den specifischen Gewichten der Gase ergiebt sich das Gewichtsverhältniss von 8 Sauerstoff zu 1 Thl. Wasserstoff. Die gleichen Resultate werden direct erhalten, wenn reines vollkommen trockenes Wasserstoffgas über eine glühende gewogene Röhre mit reinem trockenen Kupferoxyd geleitet, und das hierbei gebildete Wasser in einer gewogenen Chlorcalciumröhre aufgefangen wird; die Gewichtsabnahme der Röhre mit Kupferoxyd giebt den verbrauchten Sauerstoff, die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres die Menge des entstandenen Wassers, die Differenz zwischen Sauerstoff und Wasser das Quantum des verbrannten Wasserstoffs.

Das Wasser bildet sich beim raschen wie beim langsamen Verbrennen von Wasserstoff mit reinem Sauerstoffgas; die rasche Verbrennung erfolgt durch Erhitzen des Wasserstoffs bei der Berührung mit Sauerstoff zum Rothglühen, sowie bei gewöhnlicher Temperatur durch den elektrischen Funken, durch Berührung mit Platinschwamm oder Platinschwarz, sowie beim raschen und starken Zusammendrücken beider Gase. In diesen Fällen erfolgt die Bildung immer unter starker Licht- und Wärmeentwickelung (s. unter Wasserstoff). Die langsame Verbrennung von Wasserstoff findet statt bei Berührung mit einem Gemenge von Platinschwamm und Thon, nach Saussure bei Berührung von Wasserstoff und Sauerstoff mit faulenden organischen Körpern (Dammerde, faules Holz); dasselbe findet nach Bechi statt bei der morastigen Erde der Maremmen. Auch Ozon verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur allmälig mit Wasserstoff zu Wasser; nach Schönbein geht der langsamen Verbrennung von Wasserstoff mit Sauerstoff immer die Ozonbildung voraus.

Wasserstoffoxyd bildet sich ferner bei der Einwirkung von Wasserstoff auf verschiedene Metalloxyde, Oxyde von Kupfer, Blei, Eisen, Silber u. a., wobei diesen der Sauerstoff entzogen wird (Desoxydation und Reduction durch Wasserstoffoxyd). Weiter entsteht Wasser auch immer beim Verbrennen von wasserstoffhaltenden Verbindungen, so von Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Ammoniak, Kohlenwasserstoff, beim Verbrennen aller organischen Körper, da diese Wasserstoff enthalten wie Wachs, Oel, Zucker u. s. w. Die Bildung von Wasser erfolgt bei der raschen Verbrennung dieser Körper durch freien Sauerstoff wie beim Erhitzen mit sauerstoffhaltenden Körpern (Metalloxyden, chlorsaurem Kali u. dgl.). Auch bei der langsamen Verbrennung solcher wasserstoffhaltenden Körper entsteht immer Wasser, so beim Verwesen der organischen Körper.

Das Wasser bildet sich häufig durch doppelte Wahlverwandtschaft neben anderen Producten, so durch Zersetzung von Metalloxyden mittelst Schwefelwasserstoff, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Fluorwasserstoff, Cyanwasserstoff, Phosphor- oder Arsenwasserstoff u. s. w.; oft auch durch Zersetzung von anderen Oxyden mit Wasserstoffverbindungen, so bildet sich aus Schwefelsäure und Jodwasserstoff schweflige Säure, Jod und Wasser.

Zur Darstellung von Wasser aus seinen Bestandtheilen entzündet man trockenen aus einer dünnen Spitze ausströmenden Wasserstoff in einer passenden hinreichend grossen Flasche, in welche man von der anderen Seite Sauerstoffgas leitet; der gebildete Wasserdampf verdichtet sich an den kalt gehaltenen Wandungen der Flasche.

Die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff unter Einwirkung des elektrischen Funkens oder von Platinschwamm und anderen porösen Körpern ist unter Wasserstoff (s. d. Art.) ausführlich zu besprechen.

Das Wasserstoffoxyd bildet die Hauptmasse des gewöhnlichen tellurischen Wassers sowie des Regenwassers; es ist hier gemengt theils mit gasförmigen und anderen Körpern aus der Luft, theils mit festen Körpern, welche es aus dem Boden aufnahm; es lässt sich durch die grössere Flüchtigkeit der Gase und die geringere der gelösten festen Körper von ihnen trennen, das geschieht durch die Destillation; das Product, das destillirte Wasser (s. d. Art. S. 529), ist wenn vollkommen frei von fremden Bestandtheilen reines Wasserstoffoxyd.

Das reine Wasser ist bei mittlerer Temperatur tropfbar flüssig, geruchlos und geschmacklos; in nicht zu grossen Schichten auch farblos; Bunsen [1]) machte zuerst darauf aufmerksam, dass reines Wasser in dickeren Schichten blau ist; man erkennt dies, wenn man durch eine Wasserschicht von 2 Meter Mächtigkeit in einer inwendig geschwärzten Röhre weisse glänzende Gegenstände betrachtet, oder wenn man diese durch Sonnenlicht, welches durch eine solche Wasserschicht gegangen ist, beleuchten lässt. Bei den natürlichen Wässern rühren Abweichungen in der Farbe immer von Beimengungen oder von dem fremden Reflex des Untergrundes her. Wittstein [2]) nimmt an, dass die blaue Farbe des reinen Wassers durch Beimengung von in Alkalien gelösten organischen Substanzen (Humussäure) in grün, gelb oder braun übergehe je nach der Menge der fremden Substanzen; dass daher die Menge des Alkalis (bei Gegenwart von organischer Substanz) die Farbe des Wassers bedinge, dass also blaues Wasser freier von Alkali und meistens härter, das weichere Wasser in Folge seines Gehalts an Alkali und Humussubstanz meistens mehr gelb grün oder braun sei.

Nach Tyndall [3]) liegt die Ursache der Verschiedenheit der Farbe des Wassers in der Gegenwart fremder kleiner Partikelchen, welche verschiedene Reflexionen des Lichtes bewirken. Eigenthümlich ist es, dass manche Gebirgswässer selbst in ganz dünnen Schichten von wenigen Zollen bei reflectirtem Licht rein blau erscheinen.

1 Cubikcentimeter Wasser von $+ 4^0$C. soll nach dem französischen Gewichtssystem im Vacuum 1 Gramm, 1 Cubikdecimeter also 1000 Gramm wiegen; dieses Gewicht ist als die Einheit für das französische Gewichtssystem angenommen. Wir nehmen das Wasser als die Einheit für das specifische Gewicht der starren und tropfbar-flüssigen Körper; es ist bei 0^0 etwa 770mal schwerer als trockene atmosphärische Luft.

Das absolute Gewicht des Wassers ist:

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 44. — Vergl. Melloni, Archiv des sc. phys. et nat. de Genève T. V, p. 321.

[2]) Viertelj. f. prakt. Pharm. Bd. X, S. 342; Chem. Centralbl. 1861, S. 735.

[3]) Archiv des sc. phys. et nat. de Genève T. XIII, p. 203; vergl. Beetz, Poggend. Annal. Bd. CXV, S. 137.

1 Badischer	Cubikf. bei 4°	= 54,00	Pfd. Bad.	= 27,00	Kilgr.
1 Darmstädter	„ „ 4°	= 31,250	„ Dresd.	= 15,625	„
1 Bayerischer	„ „ 16,25°	= 44,395	„ Bayr.	= 24,681	„
1 Englicher	„ „	= 75,137	„ TroyGew.	= 28,315	„
1 Hannöverscher	„ „	= 53,143	„ Hannov.	= 24,921	„
1 Oesterreicher	„ „	= 56,377	„ Wien.	= 31,588	„
1 Pariser	„ „	= 68,554	„ Pariser	= 34,277	„
1 Preussischer	„ „	= 66,000	„ Preuss.	= 30,914	„
1 Sächsischer	„ „	= 45,166	„ Sächs.	= 22,711	„
1 Württemberg.	„ „	= 50,200	„ Wrttbg.	= 23,514	„

Bei Hannover, Preussen, Sachsen und Württemberg ist in obenstehender Tabelle das alte Pfund angenommen; seit den letzten Jahren ist in den genannten Ländern 1 Pfund = $\frac{1}{2}$ Kilogramm, das Längenmass ward nicht geändert. Danach lässt sich das Gewicht nach dem neueren Pfund in den obigen Angaben leicht berechnen.

Das Wasser zeigt sich bei + 4° oder 4,08° C. am dichtesten, Wasser von dieser Temperatur dehnt sich aus beim Erwärmen wie beim Abkühlen; wenn das Volum bei 4° C. = 1,00000 gesetzt wird, so ist es z. B. bei 0° = 1,00012; bei + 5° = 1,00001, bei + 8° C. = 1,00011. Wird das Volum von Wasser bei 0° als Einheit zersetzt, so ist es bei + 4° C. = 0,99988; bei 8° = 0,99999. Das Wasser von 4° C. ist also am dichtesten und schwersten, und sinkt daher im kälteren wie im wärmeren Wasser zu Boden. Wird daher ein Gefäss mit Wasser erkältet, so sammelt sich beim allmäligen hinreichenden Abkühlen Wasser von 4° auf dem Boden, während das darüber stehende Wasser noch wärmer ist; bei fortschreitender Abkühlung wird Wasser von + 4° auf dem Boden bleiben, das kältere Wasser als leichter sich aber darüber sammeln, bis es sich endlich in Eis verwandelt, welches als Decke die weitere Abkühlung der unteren Wasserschichten erschwert. Bei hinreichend tiefen Wasserschichten wird beim Abkühlen von oben sich leicht auf der Oberfläche Eis bilden; es wird aber lange Zeit dauern, bis allmälig den unteren Wassertheilen hinreichend Wärme entzogen wird, um es in Eis überzuführen. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit im Haushalt der Natur; Flüsse, Teiche und Seen können sich nach und nach durch die ganze Masse auf + 4° C. abkühlen; beim weiteren Abkühlen wird die Oberfläche zu Eis werden; die unmittelbar davon berührten Schichten werden sich nur sehr allmälig in Wasser von 0° C. und dann langsam in Eis verwandeln; die tieferen Schichten dagegen behalten lange noch die Temperatur von + 4° C. und ermöglichen also die Fortdauer organischen Lebens, während im Eis alles Leben von Pflanzen und Thieren alsbald getödtet wird und aufhört.

Nach Kopp dehnt sich das Wasser beim Erwärmen von 0° auf 100° C. von 1 Vol. aus auf 1,042986; nach Hagen auf 1,042839, nach Pierre auf 1,043649 [1]).

Mendelejeff hat die Ausdehnung von flüssigem Wasser und sein specifisches Gewicht über 100° C. bestimmt; er fand, das Volum des Wassers bei 4° C. = 1,0 gesetzt, sein Volum bei 99,8° C. = 1,0426 (Dichtigkeit 0,9590); bei 131,0° C. = 1,0722 (Dichtigkeit = 0,9308) und bei 156,8° C. = 1,1016 (Dichtigkeit = 0,9077).

[1]) Vergl. in Betreff der Ausdehnung und des specifischen Gewichts des Wassers den Art. Ausdehnung 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 576 u. f.; dann Hagen, Abhandlungen d. Akad. Berlin 1855, S. 1; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 50.

Das Wasser hat eine grosse Wärmecapacität; seine specifische Wärme wird als Einheit bei der Angabe der Wärmecapacität genommen (s. d. Bd. S. 388). Sein Lichtbrechungsvermögen = 0,784, sein Brechungsexponent = 1,336. Das Wasser lässt sich comprimiren, durch den Druck einer Atmosphäre wird es nach Oersted um 0,000045, nach Regnault um 0,000047 seines Volums zusammengedrückt; durch 2000 Atmosphären soll es um $^1/_{12}$ seines Volums zusammengedrückt werden (Perkins [1]). Nach Grassi [2]) nimmt die Comprimirbarkeit des Wassers bei steigender Temperatur zu; sie ist für 1 Atmosphäre bei 0° = 0,0000503; bei 10,8° C. = 0,0000480; bei 35° C. = 0,0000456; bei 53° C. = 0,000041,

Das Wasser wird unter normalem Drucke gewöhnlich bei 0° starr, es gefriert oder wird zu Eis; unter Umständen besonders in verschlossenen Gefässen und bei vollkommener Ruhe bleibt das Wasser selbst bei — 10° bis — 13° C. noch flüssig, wird aber dann bei der geringsten Erschütterung durch die ganze Masse fest unter Temperaturerhöhung; nach Sorby und nach Mousson gefriert das Wasser in Haarröhrchen sowie in dünnen Schichten zwischen Glasplatten erst bei — 13° bis — 15° C.; nach Schröder bleibt ausgekochtes Brunnenwasser in einer Flasche mit einem Baumwollenpfropf verstopft noch bei — 6° bis — 9° C. flüssig, wird aber nach dem Fortnehmen der Baumwolle bald fest, und verhält sich hier also ähnlich wie die sogenannten übersättigten Lösungen (s. unter Auflöslichkeit 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 551).

Die Bildung des Eises von 0° C. aus Wasser von 0° C. erfolgt unter Freiwerden von Wärme, so wie umgekehrt Eis von 0° C. Wärme absorbirt (Schmelzwärme, latente Wärme s. d. Art. S. 383) um zu Wasser von 0° C. zu werden. Ein Pfund Eis von 0° C. giebt mit 1 Pfd. Wasser von 79,2° C. = 2 Pfd. Wasser von 0° C. (a. a. O. S. 384). Ein inniges Gemenge von Eis und Wasser hat daher die Temperatur von 0° C., und behält sie beim langsamen Erwärmen bis alles Eis geschmolzen ist.

Das Eis ist krystallisirtes Wasser, wie sich das auch an den Eisblumen der Fenster oft erkennen lässt, es bildet meistens federartige Krystalle zuweilen spitze Nadeln oder schuppige Blättchen. Die Eiskrystalle gehören dem hexagonalen System an, die Grundform ist ein Rhomboëder; beim langsamen Aufthauen von Eisschollen erkennt man oft einzelne deutliche Krystalle zuweilen sechsseitige Prismen; im Schnee und Reif lassen sich oft regelmässige Gestalten erkennen, an welchen sechs Strahlen unter Winkeln von 60° von einem Centrum ausgehen; von den ersten Strahlen gehen dann andere unter Winkeln von 60° oder 120° aus. Smithson fand doppelt-sechsseitge Pyramiden.

Das Eis ist leichter als Wasser, es schwimmt auf diesem, indem dasselbe sich beim Uebergang in Eis stark ausdehnt (fast genau um $^1/_{11}$); diese Ausdehnung ist Ursache, dass Steine, in welche Wasser eingesickert ist, Gefässe welche mit Wasser gefüllt sind, zersprengt werden durch Gefrieren des Wassers; selbst oben offene Gefässe, wenn sie auch nicht ganz mit Wasser gefüllt sind, werden wenn das Wasser von oben gefriert, leicht zersprengt, und sogar metallene Gefässe (z. B. ein Flintenlauf) bersten häufig durch die Ausdehnung des Wassers bei der Bildung von Eis. Das Eis ist farblos (in grossen Massen blau) und

[1]) Gilb. Annal. Bd. LXXII, S. 173; Pogg. Annal. Bd. IX, S. 554.
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXI, p. 437.

durchsichtig, sein specifisches Gewicht ist gefunden = 0,950 (Royer und Dumas), 0,9268 (Osann); 0,9178 bei 0° C. (Dufour[1]); 0,922 (Duvernoy[2]). Das Brechungsvermögen des Eises ist geringer als das des Wassers (Jamin).

Der Schmelzpunkt des Eises sinkt mit steigendem Druck nur unbedeutend, nach Mousson für eine Atmosphäre um 0,00747° C. (s. Schmelzpunkt Bd. VII, S. 363 u. flgd). Grössere Differenzen zeigt der Siedepunkt des Wassers bei verändertem Druck. Wird Wasser unter einem Drucke von 760 Millim. allmälig von unten erwärmt, so wird das am Boden des Gefässes erwärmte Wasser weil leichter geworden in die Höhe steigen, während das kältere Wasser zu Boden sinkt; ist auf diese Weise die ganze Wassermasse auf 100° C. erwärmt, so wird bei weiterer Zufügung von Wärme das flüssige Wasser durch Bindung von Wärme (s. unter Dampf 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 345) in Wassergas übergeführt, welches durch die heisse Flüssigkeit aufsteigend entweicht, indem es sie dabei in wallende Bewegung setzt. Das entweichende Gas hat den Druck der umgebenden Atmosphäre. Das Sieden besteht hier also in Bildung von Wassergas von bestimmter Spannung am Boden des Gefässes, und Entweichen des Gases durch die Flüssigkeit hindurch; das Sieden unter einem Druck von 760 Millim. oder die Bildung von Wassergas von diesem Druck erfolgt also bei 100° C., 80° R. oder 212° F. Geringe Schwankungen zeigen sich im Siedepunkt nach der Beschaffenheit des Gefässes; in Gefässen mit sehr glatter und wenig leitender Oberfläche (Glas, Porcellan) und mit sehr weiter Oeffnung siedet das Wasser um 1° oder selbst 2° höher als in Gefässen mit rauher gut leitender Oberfläche; die Wassergasblasen entwickeln sich leicht von Ecken oder Spitzen, daher das Hineinbringen von Metalldraht, Blech, oder Spänen, oder von Sand u. dergl. das gleichmässige Sieden befördert.

Das Wasser ist ein schlechter Wärmeleiter; da das wärmere Wasser specifisch leichter ist, so erwärmt es sich von oben erhitzt nur schwierig durch die ganze Masse; ungleich rascher findet das beim Erwärmen von unten statt, weil das warm gewordene Wasser als leichter in die Höhe steigt, und dabei immer das kältere Wasser als das schwerere zunächst mit der Wärmequelle in Berührung kommt.

Der Siedepunkt des Wassers steigt bei erhöhtem und fällt bei vermindertem Luftdruck. So siedet das Wasser bei 733 Millim. Druck bei 99,0° C.; bei 707 Millim. Druck bei 98,0° C.; bei 546 Millim. Druck (in Quito) bei 91° C.; bei 430 Millim. Druck (auf dem Gipfel des Pichinche) bei 84,8° C.; bei 424 Millim. Druck (auf dem Montblanc) bei 84,5° C. Wird der Druck weiter verringert, so siedet das Wasser bei entsprechend niedriger Temperatur, indem sich vom Boden des Gefässes aus Wassergas von der Spannung der umgebenden Atmosphäre bildet. Mit Hülfe einer guten Luftpumpe kann man selbst Wasser von einige Grade über 0° zum Sieden bringen, indem man das Vacuum herstellt; ist der Boden des Gefässes nur ein wenig wärmer als die Oberfläche, so geht die Gasbildung von unten aus und daher findet das Aufwallen statt.

Bei vermehrtem Druck steigt der Siedepunkt, d. h. es entwickelt sich hier bei höherer Temperatur Wassergas von einem höheren Druck, so unter 2 Atmosphären Druck bei 121° C., unter 5 Atmosphären bei

[1]) Compt. rend. T. LVI, p. 1079; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIV, S. 42. — [2]) Poggend. Annal. Bd. CXVII, S. 454.

153° C. Nach Arago und Dulong [1]) siedet das Wasser unter höherem Drucke von:

1 Atm.	bei 100° C.	5 Atm.	bei 153,1° C.	12 Atm.	bei 190,0° C.	25 Atm.	bei 226,3° C.
1,5 „	„ 112,2°	6 „	„ 160,2°	14 „	„ 197,2°	30 „	„ 236,2°
2 „	„ 121,4°	7 „	„ 166,5°	16 „	„ 203,6°	35 „	„ 244,8°
3 „	„ 135,1°	8 „	„ 172,1°	18 „	„ 209,4°	40 „	„ 252,5°
4 „	„ 145,4°	10 „	„ 181,6°	20 „	„ 214,7°	50 „	„ 265,9°

Magnus [2]) so wie Regnault [3]) haben die Spannkraft des Wasserdampfes bei niedrigen Temperaturen bestimmt.

Danach beträgt sie [4]) in Millimetern bei:

	Magnus.	Regnault.		Magnus.	Regnault.		Magnus.	Regnault.
— 20° C.	0,916	0,841	9° C.	8,525	8,574	25° C.	23,582	23,550
— 10	2,109	1,963	10	9,126	9,165	30	31,602	31,548
— 5	3,115	3,004	11	9,751	9,792	35	41,893	41,827
0	4,525	4,600	12	10,421	10,457	40	54,969	54,906
+ 1	4,867	4,940	13	11,130	11,162	45	71,427	71,391
2	5,231	5,302	14	11,882	11,908	50	91,965	91,965
3	5,619	5,687	15	12,677	12,699	60	148,579	148,791
4	6,032	6,097	16	13,519	13,536	70	232,606	233,093
5	6,471	6,534	17	14,409	14,421	80	353,926	354,643
6	6,939	6,998	18	15,351	15,357	90	524,775	525,450
7	7,436	7,492	19	16,345	16,346	95	633,305	633,778
8	7,964	8,017	20	17,396	17,391	99	733,100	733,305

Wir machen davon, dass der Siedepunkt des Wassers je nach dem Druck so sehr verschieden ist, vielfachen Gebrauch, einerseits um die Bildung von Wasserdampf bei schwächerem Druck und niedrigerer Temperatur zu erleichtern (Abdampfen im Vacuum, im luftverdünnten Raum); andererseits um durch Sieden unter verstärktem Druck Wasserdämpfe von höherer Temperatur zu erhalten.

Das flüssige Wasser von 100° C. bindet eine gewisse Wärmemenge, um Wassergas von 100° C. zu bilden; wird die zum Erwärmen des Wassers von 0° auf 100° nöthige Wärme gleich 100 gesetzt, so ist die Wärme welche nöthig das Wasser von 100° in Wassergas von 100° C. überzuführen = 536, so dass dann die Summen der freien und gebundenen Wärme des Wassergases von 100° C. dem flüssigen Wasser von 0° gegenüber = 636 ist. Beim Zusammenkommen mit kaltem Wasser giebt das Wassergas von 100° C. die latente Wärme an dieses ab in flüssiges Wasser übergehend; 1 Kil. Wassergas von 100° C. giebt daher mit 5,36 Kil. Wasser von 0° zusammengebracht, indem es sich verdichtet, 6,36 Kil. Wasser von 100° C. Hierauf beruht das Erhitzen von Flüssigkeiten mittelst Wasserdampf (Dampfkochung).

Das Wassergas verwandelt sich an der Luft oder mit einem anderen Gase in Berührung in Wassergas auch unterhalb seines Siedepunktes und bei gewöhnlichem Atmosphärendruck selbst noch weit unter 0°; es vergast hier aber von der Oberfläche aus, daher findet kein Sieden statt (Abdampfen, Abdunsten). Die Menge des Wassergases hängt hier von dem gegebenen Raum und der Temperatur ab, es bildet sich in einem begrenzten Raum so viel Wassergas, bis dieser damit gesättigt ist; die Spannung des Gases und seine Menge hängt von der Temperatur ab (s. oben die Tabelle von Magnus und Regnault). Die Schnelligkeit des Verdampfens von Wasser an freier Luft hängt von der

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIII, p. 74; Poggend. Annal. Bd. XVIII, S. 437. — [2]) Poggend. Annal. Bd. LXI, S. 225.

[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XI, p. 334; T. XIII, p. 196.

[4]) Die ausführliche Tabelle s. unter Hygrometrie Bd. III, S. 958.

Grösse der Oberfläche ab, und davon dass die über der Flüssigkeit vorhandene Luftschicht, sobald sie mit Feuchtigkeit gesättigt ist, möglichst schnell entfernt und durch trockene Luft ersetzt wird; daher lebhafter Zug die Verdunstung befördert. Die bei hoher Temperatur mit Wassergas gesättigte Luft scheidet bei Temperaturerniedrigung eine entsprechende Menge Wasser ab, feinvertheilt oder in grösseren Tropfen oder bei niedriger Temperatur starr als Eis und Hagel. Ist das Wassergas mit viel Luft gemengt, so scheidet es sich beim raschen Verdichten in äusserst feinen Luft einschliessenden Bläschen vertheilt ab, und wird dann als Wasserdampf oder Nebel sichtbar, wie wir solche auch aus kochendem Wasser aufsteigen sehen, bis sie sich als eigentliches Wassergas in Luft lösen und so unsichtbar werden.

Das Verdampfen des Wassers unterhalb des Siedepunktes selbst bei — 20° C. und darunter bedingt die Erscheinung des Austrocknens von Wasser, des Trocknens von Holz, Wäsche u. dgl., des Verdampfens selbst von Eis an der Luft.

Die Bildung von Wassergas bei gewöhnlicher wie bei höherer Temperatur ist immer bedingt durch Aufnahme latenter Wärme; nach Watt nahm man an, dass die Summe der freien und gebundenen Wärme immer = 636 sei, so dass z. B. Wassergas von 0° also 636 gebundene Wärme enthält; nach Regnault ist das nicht richtig; nach ihm ist

im Dampf von	0°C. freie Wärme	0; gebundene Wärme	606,5
	50° „ „ „	50; „ „	571,7
	100° „ „ „	100; „ „	537,0
	150° „ „ „	150; „ „	502,2
	250° „ „ „	250; „ „	430,2

Das Wassergas ist farblos und durchsichtig wie atmosphärische Luft, es wird sichtbar indem es sich zu tropfbarflüssigem oder festem Wasser verdichtet. Das specifische Gewicht des Wassergases ist 0,622; 1 Liter wiegt daher 0,804 Grm. — Luft von 0° gegenüber ist der Wasserdampf von 100° C. = 0,455; 1 Vol. Wasser von 100° C. giebt daher etwa 1700 Vol. Wassergas von 100° C. In 1 Vol. Wassergas ist 1 Vol. Wasserstoff mit $1/2$ Vol. Sauerstoff also unter Verdichtung verbunden; HO entspricht also 2 Vol., H_2O_2 = 4 Vol. Wassergas.

Das Verhalten des Wassers ist für die chemischen Processe von grosser Wichtigkeit. Die Gegenwart oder Abwesenheit von Wasser verändert oft wesentlich die stattfindenden Erscheinungen; viele Reactionen sind durchaus abhängig von der Gegenwart des Wassers, von seiner Menge und namentlich seiner Temperatur. Viele Säurehydrate röthen im wasserfreien Zustande oder mit reinem Alkohol verdünnt trockenes Lackmuspapier nicht, und zersetzen nicht die kohlensauren Salze, während bei Gegenwart von Wasser diese Reactionen sogleich eintreten. Die alkoholische Lösung von Essigsäure röthet nicht trockenes Lackmuspapier, zersetzt nicht die kohlensauren Alkalien und Erdalkalien; auch reines Essigsäurehydrat bewirkt diese Zersetzung nicht. Auch die alkoholischen Lösungen von Weinsäure, Citronsäure, Oxalsäure u. a. m. verhalten sich ähnlich indifferent; die wässerigen Lösungen dieser Säuren zersetzen bekanntlich die Carbonate augenblicklich. Mit Alkohol verdünntes Salpetersäurehydrat zersetzt nicht kohlensaures Kali, leicht aber kohlensauren Kalk (Pelouze[1]).

Reines Salpetersäurehydrat lässt die Metalle Zinn, Blei, Eisen

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. V, S. 260.

u. a. m. unverändert; mit hinreichend Wasser verdünnt oxydirt es diese Metalle sehr energisch. Concentrirte Schwefelsäure oxydirt selbst beim Kochen das Eisen nicht, verdünnte Schwefelsäure löst es schon in der Kälte. Concentrirte Schwefelsäure löst beim Kochen Silber, Kupfer u. s. w.; verdünnte Schwefelsäure bewirkt auch beim Sieden die Oxydation dieser Metalle nicht.

Das Wasser erleichtert oft die Verbindung mancher Körper, besonders auch die Oxydation. Eisen, Zink, Blei u. a. Metalle verändern sich nicht an trockener Luft, rosten aber leicht bei Gegenwart von Wasser; trockene Eisenoxydulsalze verändern sich nicht, feucht nehmen sie an der Luft rasch Sauerstoff auf.

An vielen Reactionen nimmt das Wasser nicht allein als Medium oder Lösungsmittel, sondern in der Art Theil, dass es in die neue Verbindung als wesentlicher Bestandtheil eingeht. Beim Rosten der Metalle an der Luft bilden sich wasserhaltende Verbindungen, Eisenoxydhydrat, wasserhaltendes basisches Kupfersalz u. a. m. Bei Einwirkung von wasserhaltender Salpetersäure auf Zinn bildet sich Zinnsäurehydrat.

Aus einer Lösung von Chlormagnesium und schwefelsaurem Natron krystallisirt bei 0° schwefelsaures Natron, bei 50° C. schwefelsaure Magnesia. Neutrales schwefelsaures Kali bildet mit Schwefelsäure und wenig Wasser versetzt saures schwefelsaures Kali. Das saure Salz wird durch überschüssiges warmes Wasser zerlegt in neutrales Salz und freie Säure.

Das Wasser vermittelt die unmittelbare Verbindung der Anhydride der Sauerstoffsäuren wie Schwefelsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure u. a. mit wasserfreiem Ammoniak, indem das letztere durch Aufnahme der Elemente des Wassers zu einer Base wird, nach Berzelius Ammoniumoxyd NH_4O ($NH_3 + HO$). Aehnlich verhalten sich auch die analogen organischen Basen Aethylamin, Methylamin, Anilin u. s. w.; ferner die natürlichen Alkaloïde Chinin, Nicotin u. a. m., sie alle bedürfen der Elemente des Wassers um sich mit wasserfreien Sauerstoffsäuren zu verbinden. Wenn man mit Berzelius in den Ammoniak-Sauerstoffsalzen ein Oxyd das Ammoniumoxyd annimmt, entstanden aus Ammoniak $+ HO$, so sollte man consequent in den Salzen anderer Basen analoge Oxyde annehmen, entstanden aus den wasserfreien Basen und HO also Oxyde von Aethylammonium Anilinium, Chininium, Nicotinium u. s. w.

Das Wasser bewirkt oft Zersetzungen, indem es sich mit den Producten verbindet, so zerfällt Untersalpetersäure oder salpetrige Säure mit Wasser in Salpetersäurehydrat und Stickoxyd: $3NO_4 + 2HO = 2(HO.NO_5) + NO_2$; oder $3NO_3 + HO = (HO.NO_5 + 2NO_2)$. Salpetersaures oder schwefelsaures Antimonoxyd giebt mit Wasser Antimonoxydhydrat und freie Säure; ähnlich verhalten sich die Salze von Quecksilberoxyd, Wismuthoxyd u. a. m.

Zersetzungen des Wassers. Das Wasser erleidet mannigfache Zersetzung und zwar in verschiedener Weise, indem entweder beide, oder eines oder keines seiner Elemente dabei frei wird.

A. Es werden beide Elemente des Wassers frei:

1) Durch Elektricität. Das Wasser leitet die Elektricität schlecht, besser bei Zusatz von Säuren oder Salzen; bei der Elektrolyse von Wasser entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Pol Sauerstoff, und zwar bilden sich 2 Vol. des ersteren auf 1 Vol. des letzteren. Häufig tritt hierbei am positiven Pol etwas

Ozon auf, und am negativen Pol ist dann etwas Wasserstoffhyperoxyd aus Antozon und Wasser entstanden (nach Schönbein). Bei Anwendung von schwach angesäuertem auf etwa 80° C. erhitztem Wasser bildet sich kein Ozon und kein Wasserstoffhyperoxyd.

Der elektrische Funke einer Inductionselektrisirmaschine zerlegt den Wasserdampf wie Grove und später Perrot bemerkten, es entwickelt sich am negativen Pol Wasserstoff mit Knallgas, am positiven Pol Sauerstoff mit Knallgas. Nach Perrot [1]) findet hier neben der Spaltung des Wassers durch die hohe Temperatur auch elektrolytische Zerlegung statt.

2) Durch Hitze. Grove machte zuerst die Beobachtung, dass Wasser in Berührung mit geschmolzenem Platin sich zerlegt, indem sich Knallgas in kleiner Menge entwickelt. Regnault fand, dass diese Zerlegung auch durch geschmolzenes Silber bewirkt wird; Deville [2]) nimmt an, dass dieses Zerfallen (Dissociation) des Wassers, zwischen 1000° und 2000° C. stattfindet, dass aber beim Abkühlen der grösste Theil der Gase sich wieder zu Wasser verbindet. Er beobachtete als eine grössere Menge geschmolzenes Platin in Wasser gegossen ward, eine Explosion [3]).

Eigenthümlich ist es, dass diese Zerlegung des Wassers bei einer Temperatur stattfindet, welche niedriger ist, als die bei Bildung des Wassers durch Verbrennen von Knallgas freiwerdende.

B. Der Sauerstoff des Wassers wird allein frei, indem der Wasserstoff in neue Verbindung übergeht.

Chlorgas zerlegt das Wasser nicht im Dunkeln, leicht im Licht und bei Glühhitze, es bildet sich Chlorwasserstoff und Sauerstoff wird frei.

Wird überschüssiges Brom mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet, so bildet sich Bromwasserstoff und freies Sauerstoffgas.

Jod zerlegt das Wasser auch beim Glühen nicht.

C. Der Wasserstoff des Wassers wird allein abgeschieden, indem der Sauerstoff in neue Verbindungen übergeht.

Viele oxydirbare Körper zerlegen in dieser Weise das Wasser, manche bei niedriger andere bei höherer Temperatur. Glühende Kohle zerlegt den Wasserdampf, das Gasgemenge enthält hauptsächlich Wasserstoff, etwas Kohlenoxyd, wenig Kohlensäure und Kohlenwasserstoff (Verver fand in solchem Gase, in Narbonne zur Beleuchtung verwendet, nahe 95,0 Wasserstoff, 3,5 Kohlenoxyd, 0,5 Kohlensäure und 0,4 Sumpfgas). Durch Glühen eines Gemenges von Kohlenoxyd mit Wasserdampf bildete sich Kohlensäure und Wasserstoff (Verver [4]).

Charakteristisch ist das Verhalten der Metalle gegen Wasser, wonach Thénard diese Elemente in 6 Gruppen eintheilte; die ersten beiden Gruppen Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Mangan zerlegen das Wasser theils in der Kälte, theils in der Wärme bei höchstens 100° C. unter Entwickelung von Wasserstoff. Die 3. Gruppe: Eisen, Kobalt, Nickel, Zinn, Zink, Kadmium, Chrom, Vanadin zerlegen das Wasser bei dunkler Rothglühhitze; die 4. Gruppe, Molybdän, Titan, Tantal, Antimon, Wolfram u. a. erst bei heller Rothglühhitze. Die 5. Gruppe, Kupfer, Blei, Wismuth erst bei Weissglühhitze, die 6. Gruppe, Quecksilber, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium bewirkt

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 180; T. XLVII, p. 351. — [2]) Compt. rend. T. XLV, p. 857; T. XLVI, p. 195; T. LVI, p. 322, p. 729; Chem. Centralbl. 1863, S. 529. — [3]) Jahresber. 1857, S. 58; 1860, S. 25. — [4]) Jahresber. 1858, S. 663.

die Zersetzung auch nicht bei Weissglühhitze (s. über Zersetzung durch Platin S. 520). Die Metalle der 3. Gruppe zersetzen das Wasser bei Gegenwart verdünnter Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur (Entwickelung von Wasserstoff aus verdünnter Säure mit Zink, Eisen u. s. w. s. unter Wasserstoff); während die Metalle der 4. Gruppe das Wasser durch Einwirkung wässeriger Alkalien zersetzen; die Glieder der 5. und 6. Gruppe bewirken die Zersetzung weder bei Gegenwart von Säuren noch von Alkalien. Das Wasser wird durch die Metalle immer in der Weise zerlegt, das sich Metalloxyd bildet unter Entwickelung von Wasserstoffgas.

Auch manche niedrige Oxyde oxydiren sich auf Kosten des Wassers unter Abscheidung freien Wasserstoffs theils bei gewöhnlicher Temperatur, theils bei Glühhitze. Chromoxydulhydrat, Wolframoxydul zersetzen das Wasser rasch unter Bildung höherer Oxydationsstufen und Abscheidung von Wasserstoff; Siliciumoxydhydrat entwickelt in Berührung mit Wasser bei Gegenwart von Säuren oder von Ammoniak Wasserstoff, indem sich Kieselsäure bildet. Kohlenoxyd giebt mit Wasserdampf geglüht Kohlensäure und Wasserstoff.

D. Das Wasser wird zersetzt, indem sowohl der Wasserstoff als der Sauerstoff in neue Verbindungen übergehen.

Diese Zersetzungsweise findet sehr häufig statt. Viele Chloride zerlegen sich mit Wasser in Oxyde und Chlorwasserstoff; so bilden die Chloride von Brom, Jod, Phosphor (PEl_3 und PEl_5) mit Wasser Bromsäure, Jodsäure, phosphorige Säure oder Phosphorsäure und Chlorwasserstoff. Aehnlich wie die Chloride zersetzen sich viele Bromide mit Wasser unter Bildung von Oxyden und Bromwasserstoff. Man nahm früher allgemein an, dass sich beim Lösen der Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, Cyanide, Sulfide u. s. w. in Wasser ein Metalloxyd neben Chlorwasserstoff u. s. w. bilde; gelöstes Chlornatrium ist danach Chlorwasserstoff-Natron, Cyankalium = Cyanwasserstoff-Kali, Schwefelcalcium = Schwefelwasserstoff-Kalk (vergl. Gmelin's Handbuch 5. Aufl. 1852. Bd. I, S. 787). Bei den gewöhnlichen Verbindungen nehmen wir jedoch eine Lösung ohne Zersetzung an.

Manche der Verbindungen werden aber unzweifelhaft zersetzt; so zersetzt sich Antimonchlorid in Antimonoxychlorid, oder Wismuthchlorid in Wismuthoxychlorid und Chlorwasserstoff; beim Verdampfen von gelöstem Aluminiumchlorid oder Magnesiumchlorid in der Wärme geht Chlorwasserstoff fort und es bleibt Thonerde oder Magnesia. Manche Metallchloride geben im Wasserdampf erhitzt Metalloxyde und Chlorwasserstoff, so die Chloride von Eisen, Chrom, Vanad u. a. Man kann auf diese Weise die den Chloriden entsprechenden Oxyde oft krystallisirt erhalten, so Chromoxyd, Eisenoxyd, Vanadoxyd u. a. m. Analog wie Chloride verhalten sich viele Brom- und Jodverbindungen.

Manche Schwefelmetalle geben beim Glühen in Wasserdampf Schwefelwasserstoff und Metalloxyde, so Schwefeleisen, Schwefelmangan u. a.

Niedrigere Oxyde können durch Wasser in höhere Oxyde übergehen bei Gegenwart eines Körpers, der den Wasserstoff aufnimmt; wässerige arsenige Säure oder schweflige Säure mit Wasser und Chlor in Berührung bilden Arsensäure oder Schwefelsäure und Chlorwasserstoff ($AsO_3 + 2HO + 2El = AsO_5 + 2HEl$).

Schwefelchlorür und Schwefelchlorid geben mit Wasser unterschweflige Säure und Chlorwasserstoff.

Beim Kochen von Wasser bei Gegenwart von Stickstoff bildet sich nach Schönbein immer salpetrigsaures Ammoniak ($4 HO + 2N = NH_4O . NO_3$).

Phosphor allein zersetzt auch beim Kochen das Wasser nicht; beim Kochen mit Wasser und Alkali entsteht durch Zerlegung von Wasser unterphosphorigsaures Salz und Phosphorwasserstoff.

Beim Zersetzen von Metallchloriden, Bromiden, Sulfiden u. s. w. mit wässerigen Säuren z. B. Schwefelsäure, bilden sich unter Theilnahme des Wassers (schwefelsaure) Metalloxydsalze und Chlor- Brom- oder Schwefelwasserstoff u. s. w. ($NaCl + HO . SO_3 = NaO . SO_3 + HCl$).

In vielen Fällen wirkt das Wasser besonders bei höherer Temperatur, oder unter Einfluss von anderen Körpern z. B. Alkalien u. s. w. auf organische Körper; entweder verbindet sich das Wasser mit einem oder mehreren der abgeschiedenen Producte, oder seine Elemente wirken auf Bildung neuer Producte. So geben die neutralen Fette beim Erhitzen mit Wasser unter Aufnahme von Wasser Glycerin und Fettsäurehydrate. Holz giebt mit Wasser auf 145° C. längere Zeit erhitzt Essigsäure, und eine kohlenartige Masse.

Verbindungen des Wassers. Manche Krystalle enthalten mechanisch-eingeschlossenes Wasser, welches beim Erhitzen ein Zerspringen oder Verknistern der Krystalle bewirkt, es heisst Verknisterungswasser (s. Abknistern). Es handelt sich hier also nur von mechanisch beigemengtem Wasser, nicht von einer Verbindung.

Die atmosphärische Luft enthält wie angegeben immer Wasserdampf (s. Hygrometrie Bd. III, S. 957 und Atmosphärische Luft 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 428 u. 440). Alle starren Körper verdichten auf ihrer Oberfläche eine gewisse Menge Luft und Feuchtigkeit und werden dadurch schwerer, worauf beim Wägen Rücksicht zu nehmen ist; manche Körper besonders poröse verdichten merkbare Menge Feuchtigkeit; sie heissen hygroskopisch; so verhalten sich besonders viele organische Körper Pflanzen und Thierstoffe, Holz, Holzkohle, Samen, Haare, Darmsaiten; aber auch viele Mineralsubstanzen sind hygroskopisch, so Kupferoxyd, Eisenoxyd, Kieselsäure, Thon, Dammerde u. a. m., meistens sind diese Körper um so hygroskopischer, je lockerer sie sind, je weniger stark sie erhitzt wurden. Knop [1]) hat Versuche gemacht über die Regelmässigkeit der Condensation von Wasserdampf in porösen Körpern. Manche hygroskopische Körper ziehen so viel Feuchtigkeit aus der Luft an, dass sie sich darin lösen, sie zerfliessen, es sind „zerfliessliche“ oder „deliquescirende“ Körper; so verhalten sich Chlorcalcium, Chlormagnesium, kohlensaures Kali u. a. Die Körper ziehen natürlich um so rascher Feuchtigkeit an, je feuchter die Luft ist; manche Körper verändern sich nicht merkbar an gewöhnlicher Luft, werden aber feucht oder zerfliessen, wenn die Luft mit Feuchtigkeit ganz oder nahezu gesättigt ist.

Auch Flüssigkeiten sind hygroskopisch wie Schwefelsäurehydrat, gesättigte Lösungen von Chlorcalcium, Chlornatrium u. a.

Viele starren Körper werden bei Einwirkung von hinreichend Wasser flüssig, sie lösen sich auf oder werden gelöst, es entsteht eine Lösung oder Auflösung; die zur Lösung erforderliche Menge Wasser ist bei verschiedenen Körpern verschieden, manche Körper

[1]) Chem. Centralbl. 1862, S. 545.

sind leicht löslich d. h. sie brauchen wenig Wasser zur Lösung, andere sind schwerlöslich, sie brauchen viel Wasser; derselbe Körper braucht bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Mengen Wasser zur Lösung. Dieses Verhalten ist unter Auflöslichkeit 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 550 ausführlich besprochen.

Wir können eine concentrirte wässerige Lösung als eine weniger feste oder lose chemische Verbindung des Wassers mit dem starren Körper ansehen, eine Verbindung, welche allerdings auf sehr schwacher chemischer Verwandtschaft beruht, da sie so leicht aufgehoben wird, und da die quantitativen Verhältnisse leicht geändert werden (vergl. unter Verbindung chem. S. 162). Verdünnte Lösungen wären dann Gemenge von Wasser mit den concentrirten Lösungen.

Wenn beim Auflösen starrer Körper nicht besondere innigere Verbindungen stattfinden (wie bei Bindung von Krystallwasser), so findet das Flüssigwerden oder Lösen häufig unter Wärmeverschluckung oder Temperaturerniedrigung statt; hierauf beruht das Mengen von Salzen mit Wasser, Schnee u. s. w. bei den sogenannten Kältemischungen (s. d. Art. Bd. VI, S. 210).

Wird aus einer Lösung das Wasser ganz oder theilweise entfernt, oder wird einer concentrirten Lösung z. B. durch Abkühlung die Fähigkeit genommen, die ganze Menge des starren Körpers gelöst zu behalten, so scheidet sich ein entsprechender Theil desselben wieder ab; hat er die Fähigkeit Krystalle zu bilden, so scheidet er sich unter passenden Umständen in Krystallen ab, die gewöhnlich um so grösser und regelmässiger sind, je langsamer und je ruhiger die Bildung, das „Krystallisiren" erfolgt; beim schnellen Abscheiden der Krystalle besonders aus einer bewegten Flüssigkeit bilden sich kleine meist undeutliche oft mikroskopische Krystalle.

Die wässerigen Lösungen starrer Körper haben ein höheres specifisches Gewicht als Wasser, für denselben Körper steigt es mit der Menge des gelösten Körpers; das specifische Gewicht der Lösungen ist meistens höher als sich der Rechnung nach als Mittel ergiebt. Aus dem specifischen Gewicht solcher Lösungen lässt sich mit Hülfe von empirisch gefundenen Tabellen der Gehalt an festen Körpern berechnen, wie solche Tabellen bei den einzelnen Körpern (s. z. B. Zucker, Schwefelsäure, Soda u. a. Art. mehr) angegeben sind.

Der Gefrierpunkt wässeriger Lösungen starrer Körper liegt niedriger als der des Wassers; das Seewasser gefriert schwieriger als süsses Wasser; beim Gefrieren verdünnter Lösungen scheidet sich reines Eis ab, welches meistens mechanisch etwas Lösung eingeschlossen enthält, natürlich bleiben concentrirtere Lösungen zurück; man kann daher durch Gefrieren des Wassers verdünnte Lösungen concentriren (Concentriren von Salzlösungen in Sibirien). Rüdorf[1]) hat den Gefrierpunkt von Salzlösungen bestimmt (wobei sich reines Eis abschied); eine Lösung von 100 Thln. Wasser mit 10 Thln. Kochsalz gefriert bei — 6°, mit 10 Thln. Chlorammonium bei — 6,5°; mit 10 salpetersaurem Ammoniak oder salpetersaurem Natron bei — 3,6°, mit 10 salpetersaurem Kali — 2,6°, mit 43 Thln. krystallisirtem Chlorcalcium bei — 10° C. Eine gesättigte Chlorcalciumlösung gefriert bei — 21° C.

[1]) Poggend. Annal. Bd. CXIV, S. 63; Chem. Centralbl. 1861, S. 497; Jahresber. 1861, S. 56.

Nach seinen Versuchen schliesst Rüdorf, dass der Gefrierpunkt proportional der Menge des gelösten Salzes erniedrigt wird, bei einigen Salzen proportional der Menge des gelösten wasserfreien Salzes, bei anderen proportional der Menge des gelösten wasserhaltenden Salzes; er giebt an, dass bei Lösung von M Theile Salz in 100 Wasser die Erniedrigung des Gefrierpunktes unter 0° C. x . M = E sei:

NH_4Cl	= 0,653 M,	$NaO.NO_5$	= 0,370 M,
$NaCl$	= 0,600 M,	$KOCO_2$	= 0,317 M,
KCl	= 0,443 M,	$CaO.NO_5$	= 0,277 M,
$NH_4O.NO_5$	= 0,384 M,	$KO.NO_5$	= 0,267 M,
$CaCl + 6HO$	= 0,227 M.	$NaCl + 4HO$	= 0,342 M.

$BaCl + 2HO = 0,192$ M.

Das Chlornatrium löst sich nach Rüdorf bis zum Werthe von M = 14 als wasserfreies Salz auf, darüber als wasserhaltendes Salz $NaCl + 4HO$.

Der Siedepunkt der wässerigen Lösungen fester Körper liegt höher als bei 100° C.; bei der gleichartigen Lösung um so höher je concentrirter sie ist; Legrand [1]) hat eine ausführliche Tabelle über den Siedepunkt verschieden concentrirter Lösungen von 17 verschiedenen Salzen gegeben; nach ihm siedet eine Lösung von 325 Thln. Chlorcalcium in 100 Wasser bei nahe 280° C.; die concentrirten Lösungen nachstehender Salze sieden:

Essigsaures Kali	= 169° C.	Chlorsaures Kali	= 104° C.
Essigsaures Natron	= 124,4° C.	Kohlensaures Natron	= 104° C.
Salpetersaurer Kalk	= 151° C.	Chlorammonium	= 114° C.
Salpeters. Natron	= 121° C.	Chlornatrium	= 109° C.
Kohlensaures Kali	= 135° C.	Chlorbarium	= 104° C.
Chlorstrontium	= 118° C.	Neutral. weinsaures Kali	= 115° C.
Salpetersaures Kali	= 116° C.	Neutr. phosphors. Natron	= 106° C.

Eine Lösung von salpetersaurem Ammoniak (20 Thle. Salz auf 1 Thl. Wasser) siedet bei 164° C.; gelöstes Chlorkalium (3 Thle. Salz auf 5 Thle. Wasser) bei 108° C.; eine gesättigte Zuckerlösung bei 109° C., eine gesättigte Lösung von Natronhydrat bei 210° C.

Die Spannkraft der Wasserdämpfe siedender Salzlösungen ist von v. Babo und Wüllner untersucht (s. unter Dampf, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 351). Die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen entweichenden Dämpfe entspricht nach Gay-Lussac [2]) und Faraday [3]) dem Siedepunkt, was durch neuere Versuche von Magnus [4]) im Wesentlichen bestätigt ist, während Rudberg [5]) behauptet hatte, dass die Temperatur der aus kochenden Salzlösungen sich entwickelnden Dämpfe gleich sei der von Dampf, welcher aus reinem unter dem gleichen Drucke kochenden Wasser sich entwickelt.

Auch flüssige Körper lösen sich im Wasser, manche in jedem

[1]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. LIX, p. 423; Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 56; L. Gmelin's Handbuch 5. Aufl., Bd. I, S. 253. Vergl. Angaben von Faraday (Annal. de chim. et phys. [2.] T. XX, p. 324; Griffiths, Quart Journ. of Sc., T. XVIII, p. 90; Pogg. Annal. Bd. II. S. 227 und Gmelin's Handbuch a. a. O. S. 252).

[2]) Vergl. die Erklärung von Regnault (unter Dampf, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 352); Annal. de chim. et phys. [2.] T. XX, p. 325. — [3]) Ibid. — [4]) Pogg. Annal. Bd. CXII, S. 408; Chem. Centralbl. 1861, S. 354; Jahresber. 1861, S. 85. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XXXIV, S. 257.

Verhältniss, sie lassen sich damit „in jedem Verhältniss mischen“ (so Alkohol und Wasser); andere Flüssigkeiten lösen sich nur in bestimmter mit der Temperatur veränderlichen Menge in Wasser (so Aether, Essigäther, Bittermandelöl u. a.); viele Flüssigkeiten lösen sich leichter bei höherer Temperatur, die heiss gesättigten Lösungen trüben sich beim Erkalten; andere lösen sich leichter in kaltem Wasser, die kalt gesättigten Lösungen trüben sich beim Erhitzen. Beim Mischen von manchen Flüssigkeiten mit Wasser werden sich zwei Sättigungspunkte zeigen; setzt man zu 100 Wasser 10 Thle. Aether, so lösen diese sich auf; bei Zusatz von mehr Aether löst dieser sich nicht mehr, setzt man nach und nach 3600 Aether zu, so mischt sich das Ganze gleichmässig; man sagt im letzten Fall der Aether habe das Wasser gelöst.

Das Wasser löst Gase; manche Gase werden in sehr grosser Menge absorbirt (1 Vol. Wasser absorbirt bei 10° C. etwa 670 Vol. Ammoniakgas oder über 400 Vol. Chlorwasserstoffgas), hier findet dann eine innigere Verbindung nicht eine blosse Lösung statt. Von anderen Gasen löst das Wasser weniger (1 Vol. Wasser löst bei 10° C. = 1,18 Vol. Kohlensäure, 0,032 Vol. Sauerstoff, 0,016 Vol. Stickstoff u. s. w.). Die Gase lösen sich rascher beim Schütteln bei stärkerem Druck und bei niedriger Temperatur in flüssigem Wasser. Aus den Lösungen wird das Gas dann durch Erhitzen aber auch durch Gefrieren des Wassers (im Eise lassen sich meistens die Bläschen der ausgeschiedenen Luft erkennen; bei raschem Gefrieren von lufthaltendem Wasser z. B. in den Eismaschinen erscheint das Eis oft trübe durch die sehr fein vertheilten Luftbläschen), durch Aufheben des Luftdrucks, durch Lösen von festen Körpern, oft durch Zumischen anderer Flüssigkeiten (Alkohol) mehr oder weniger leicht und vollständig ausgetrieben (s. unter Absorption, 2. Aufl. Bd. I, S. 29).

Wird Wasser mit einem Gemenge verschiedener Gase in Berührung gebracht, so löst es nach Dalton's Erfahrung aus diesem Gemenge von jedem einzelnen Gase dem Volum nach gerade so viel, als wenn dieses Gas unvermengt aber in demselben verdünnten Zustand vorhanden wäre, d. h. so viel als dem Druck entspricht, welchen jedes einzelne Gas in dem verdünnten Zustande für sich auf das Wasser ausüben würde. Oder die sich lösende Menge von jedem einzelnen Gas ist abhängig von dem Löslichkeits-Coëfficient des Gases für sich, und von der relativen Menge des Gases in dem Gemenge (s. a. a. O. S. 30). Von der atmosphärischen Luft nimmt das Wasser die einzelnen Bestandtheile in einem Verhältniss auf, welches der relativen Menge und der Löslichkeit jedes Gases entspricht (s. Wasser natürliches S. 532, 534, 536).

Ein mit einem Gas z. B. Kohlensäure gesättigtes Wasser absorbirt beim Schütteln mit einem schwerer löslichen Gas z. B. Sauerstoffgas von diesem, giebt dafür aber entsprechend der grösseren Löslichkeit eine grössere Menge Kohlensäure ab, und enthält dann also Kohlensäure und Sauerstoff im Verhältniss der Löslichkeit und der gegebenen Menge jedes einzelnen Gases. In Berührung mit der freien Atmosphäre giebt ein mit einem anderen Gas gesättigtes Wasser daher dieses ab, die Bestandtheile der Luft dafür aufnehmend, weil hier die Menge der Luft als unendlich gross gegenüber der Menge des anderen Gases angenommen werden kann.

Krystallwasser. Das Wasser geht mit vielen Körpern starre Verbindungen ein, in welchen es in bestimmten Aequivalentverhältnissen

enthalten ist, und hier die Form der Krystalle zuweilen auch die Farbe bedingt. Es tritt hier als Krystallwasser auf. Solches verbindet sich häufig mit Oxyden, mit Säuren und Basen, besonders häufig mit Salzen, auch mit Chloriden und anderen Verbindungen, dann mit organischen Körpern z. B. Oxalsäure, Traubenzucker u. a. Solche Krystallwasser enthaltende Krystalle bilden sich beim Krystallisiren der Körper aus wässerigen Lösungen; ein und derselbe Körper kann nach verschiedenen Umständen mit oder ohne Krystallwasser oder mit verschiedenen Mengen Krystallwasser krystallisiren; die wasserfreien oder wasserärmeren Krystalle bilden sich beim Krystallisiren bei höherer Temperatur, die wasserreicheren Krystalle entstehen in kälterer Lösung; so krystallisirt unterhalb $+ 6^0$ C. $= MnO . SO_3 + 7 HO$; zwischen 7^0 und 20^0 C. $= MnO . SO_3 + 5 HO$; zwischen 20^0 und 30^0 C. $= MnO . SO_3 + 4 HO$; bei noch höherer Temperatur krystallisirt $MnO . SO_3 + HO$. Aus einer Lösung von kohlensaurem Natron krystallisirt bei niedriger Temperatur $NaO . CO_2 + 10 HO$; bei höherer Temperatur krystallisirt $NaO . CO_2 + 8 HO$, oder $NaO . CO_2 + 5 HO$, über 30^0 C.: $NaO . CO_2 + HO$. Aus einer Boraxlösung krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur bis 40^0 C. etwa: $NaO . 2 BO_3 + 10 HO$; zwischen 60^0 und 80^0 C. entsteht $NaO . 2 BO_3 + 5 HO$. Salpetersaurer Strontian krystallisirt bei niedriger Temperatur wasserhaltend: $SrO . NO_5 + 5 HO$; bei höherer Temperatur wasserfreies Salz $SrO . NO_5$. Kochsalz krystallisirt bei $- 10^0$ C. $= NaCl + 4 HO$; bei 0^0 C. oder darüber wasserfreies NaCl.

Derselbe Körper krystallisirt mit verschiedenen Mengen Krystallwasser in wesentlich verschiedenen Formen, so dass hier die Krystallform die Zusammensetzung erkennen lässt. Borax mit 10 Aeq. HO bildet schiefe rhombische Säulen, mit 5 Aeq. HO Octaëder; wasserfreies salpetersaures Strontian krystallisirt in Octaëdern, das wasserhaltende Salz in schiefen rhombischen Säulen.

Beim Zusammenkrystallisiren isomorpher Salze verändert sich zuweilen für das eine Salz die Menge des aufzunehmenden Krystallwassers; schwefelsaures Kupferoxyd nimmt für sich 5 Aeq. Krystallwasser auf; mit schwefelsaurem Eisenoxydul oder Kobaltoxydul zusammenkrystallisirend nimmt es wie diese 7 Aeq. Krystallwasser auf, und dann auch die Krystallform derselben an.

Der Gehalt an Krystallwasser bedingt zuweilen eine eigenthümliche Farbe der Krystalle; so ist das wasserhaltende Kupferoxydsulfat blau, das wasserfreie Salz weiss, das Nickeloxydulsulfat mit Krystallwasser grün, wasserfrei gelb.

Nach Buignet [1]) findet bei Ausscheidung von Krystallen aus übersättigten Lösungen Volumvergrösserung statt. Er nimmt die Dichtigkeit des Wassers in den Krystallen verschieden an z. B. in wasserhaltendem schwefelsauren Natron = 1,101; in dem Magnesiasulfat mindestens = 1,238.

Nach Tissier [2]) findet weder beim Binden noch beim Freiwerden von Krystallwasser Volumsveränderung statt.

Gerlach nimmt an, dass die Atome der Salze das grösste Volum im wasserfreien Zustand haben, dass sie bei Aufnahme von Krystallwasser ihr Volum verringern, in Lösung aber das kleinste Volum haben.

[1]) Compt. rend. T. LII, p. 1083; Journ. de pharm. [3.] T. XL, p. 161, 337.
[2]) Institut 1860, p. 281; Jahresber. 1860, S. 62.

Manche Krystallwasser enthaltende Körper verlieren dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur in der atmosphärischen Luft, wenn diese nicht vollständig mit Feuchtigkeit gesättigt ist; diese Verbindungen werden dann, in dem Maasse wie sie Krystallwasser verlieren, undurchsichtig, sie verlieren den Zusammenhang, werden leicht zerreiblich und zerfallen endlich; man nennt diese Körper verwitternde oder fatiscirende. Das Verwittern findet um so leichter statt, je höher die Temperatur der Luft und je trockener sie ist, je leichter Wasserdampf sich bilden kann. Verbindungen, die an der Luft nicht verwittern, werden in künstlich getrockneten Atmosphären (über Chlorcalcium, Schwefelsäure, Kalk u. s. w.) besonders im luftleeren Raum zerfallen. In der Wärme verlieren die Verbindungen alles Krystallwasser, vollständig meistens bei höchstens 100° bis 120° C. Nur wenige Körper halten bei dieser Temperatur noch Wasser, wie z. B. der gewöhnliche Kali-Alaun, der bei 120° C. allmälig 20 Aeq. Wasser verliert und erst bei nahe 200° C. getrocknet wasserfrei ist.

Das Krystallwasser kann den Körpern auch durch Uebergiessen mit anderen Flüssigkeiten entzogen werden; so wird z. B. dem Glaubersalz durch Uebergiessen mit absolutem Alkohol, dem Kupfervitriol u. a. durch Uebergiessen mit Schwefelsäure das Krystallwasser entzogen. Wird ein Krystallwasser haltender Körper rasch erhitzt, so schmelzen besonders die wasserreicheren Verbindungen häufig in ihrem Krystallwasser, sie gerathen in „wässerigen Fluss"; beim anhaltenden Erhitzen werden sie dann in dem Maass als Wasser fortgeht, wieder fest und trocken.

In ähnlicher Verbindung wie in starren krystallisirten Körpern ist wohl das Wasser auch in manchen amorphen Niederschlägen so wie auch in manchen flüssigen Verbindungen. Der käsige Niederschlag von basisch-salpetersaurem Wismuth enthält Wasser, welches zum Theil bei 100° C. entweicht; ebenso verlieren viele lufttrockenen basisch-kohlensauren Salze von Zink, Magnesia, Kupferoxyd u. a. m. bei 100° C. einen Theil des Wassers. Dieses ist also ähnlich fest gebunden wie Krystallwasser. Das wässerige Schwefelsäurebihydrat $HO.SO_3 + HO$ scheidet sich bekanntlich aus der gewöhnlichen Schwefelsäure unter 0° C. krystallinisch ab; in den Krystallen kann das zweite Atom Wasser als Krystallwasser angenommen werden; ist diese Säure über + 8° C. geschmolzen, so ist das Wasser doch noch in ähnlicher Verbindung wie in den Krystallen. Für solche flüssige Verbindungen würde der Ausdruck „Krystallwasser" nicht wohl mehr passen.

Die basischen und die sauren Oxyde besonders verbinden sich mit Wasser, welches in diesen Verbindungen bei den Basen die Stelle der Säuren, bei den Säuren die Stelle der Base vertritt; das so verbundene Wasser wird als Hydratwasser bezeichnet; die Verbindungen der Oxyde mit Hydratwasser sind die Hydrate, Säurehydrate und Basenhydrate (s. Hydrate, Bd. III, S. 944). Nach der älteren Ansicht enthalten die Hydrate Wasser, z. B. $HO.NO_5$; $KO.HO$. Jetzt bezeichnet man die Hydrate als Wasser, in welchem ein Theil des Wasserstoffs durch ein Radical oder durch ein Element ersetzt ist, z. B.:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2; \quad \left.\begin{matrix}NO_4\\H\end{matrix}\right\}O_2; \quad \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}O_2.$$

Das Hydratwasser der Säuren wird auch wohl als basisches Wasser bezeichnet, so besonders auch das in den sauren Salzen der

mehrbasischen Säure noch enthaltene, weil nicht durch Basen ersetzte Wasser wie $\left.\begin{matrix}NaO\\HO\end{matrix}\right\}C_2O_4$; $\left.\begin{matrix}KO\\HO\end{matrix}\right\}S_2O_6$ $\left.\begin{matrix}2\,BaO\\HO\end{matrix}\right\}PO_5$.

In manchen Salzen ist Wasser viel inniger gebunden, so dass es bei 100° C. nicht entweicht, dagegen lässt es sich durch ein Salz ersetzen: dieses Wasser ist als Halhydratwasser (von ἅλς, Salz) bezeichnet (s. d. Art. Bd. III, S. 764).

Das Halhydratwasser ist von Graham auch wohl Constitutionswasser genannt, er nennt aber auch mit diesem Namen das durch Basen ersetzbare Wasser; so das Wasser, welches durch Bleioxyd im Rohrzucker ($2\,PbO\,.\,C_{12}H_9O_9$) im Orcin ($5\,PbO\,.\,C_{18}H_8O_3$) ersetzt werden kann.

Das Wasser spielt wie oben erwähnt eine wichtige Rolle bei fast allen in der Natur vorgehenden chemischen Processen, so bei den Zersetzungen der Mineralkörper, indem es die löslichen Bestandtheile fortführt; zuweilen auch indem es durch die gelösten Körper, namentlich durch die gelösten Luftbestandtheile Sauerstoff oder Kohlensäure u. a. die Zersetzung befördert; bei Abschluss von Wasser zeigen diese Körper oft keine Einwirkung, während sie bei Gegenwart von Wasser sich leicht verbinden. Die chemischen Processe im Pflanzen- und Thierkörper sind von der Gegenwart von Wasser abhängig; aber auch für die Zersetzung der todten organischen Körper für Fäulniss und Verwesung ist die Gegenwart des Wassers unumgänglich nothwendig.

Das Wasser kommt sehr allgemein vor als Lösungswasser als hygroskopisches Wasser wie als Krystallwasser, Halhydratwasser oder basisches Wasser. Man bestimmt es häufig durch Verjagen entweder nur durch den Gewichtsverlust, oder zuweilen indem man es in gewogenen Röhren mit Chlorcalcium, Schwefelsäure u. dergl. auffängt durch deren Gewichtszunahme.

Das Abdampfen von Lösungen geschieht in der Wärme über Feuer oder auf Bädern von Wasser oder Sand (s. Bäder). Die meisten Körper, selbst ganz unlösliche Körper wie Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd u. a. sind sehr hygroskopisch; sie müssen nach dem Glühen in trockener Luft erkalten und rasch gewogen werden (s. d. Art. Austrocknen, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 587); beim längeren Stehen an der Luft nehmen sie durch Aufnahme von hygroskopischer Feuchtigkeit an Gewicht zu; der Gewichtsverlust beim Erhitzen nöthigenfalls bis zum Glühen giebt die Menge des Wassers. Auch das Krystallwasser wird durch Trocknen in der Wärme in der Regel bei höchstens 100° bis 120° C. bestimmt; selten muss zum Austreiben allen Krystallwassers wie des Hydratwassers bis 200° und 250° C. erhitzt werden (s. unter Austrocknen und Bäder, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 587 u. 610).

Das Hydratwasser der Säuren und Basen lässt sich durch Erhitzen zuweilen schon bei 100° bis 150° C. (Kieselsäure, Kupferoxydhydrat u. a.) meistens erst durch starke Glühhitze austreiben (Kalkhydrat, Eisenoxydhydrat u. a.); in vielen Fällen sind die Hydrate durch Erhitzen nicht zersetzbar wie Kalihydrat, Schwefelsäurehydrat. Das Erhitzen giebt um so weniger Erfolg, wenn die Hydrate sich als Ganzes verflüchtigen. Um in Säurehydraten das Hydratwasser zu bestimmen, erhitzt man sie mit einer gewogenen überschüssigen Menge von reinem trockenen Bleioxyd. Das Gewicht der trockenen Säure wird beim Erhitzen mit wasserfreiem Bleioxyd abnehmen, wenn sie Hydratwasser abgiebt. Der Gewichtsverlust ist dieses Hydratwasser. In

ähnlicher Weise kann man das Hydratwasser der Basen durch Erhitzen mit wasserfreier Kieselsäure, Borsäure u. a. m. oder mit einem wasserfreien sauren Salze dieser Säure oder mit saurem chromsauren Kali durch den Gewichtsverlust bestimmen. — Die Basenhydrate dürfen in diesem Fall keine austreibbare flüchtige Säure wie Kohlensäure, Schwefelsäure, Salpetersäure u. s. w. enthalten, weil sonst diese sich auch verflüchtigen würden.

In manchen Fällen kann das Wasser durch hygroskopische Körper aufgenommen und durch deren Gewichtszunahme bestimmt werden; dies ist besonders bei Ermittelung des Wassers in Gasen, in der atmosphärischen Luft (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 440), bei der organischen Analyse (2. Aufl. Bd. I, S. 844 und 847) der Fall.

Enthält der Körper, in welchem das Wasser bestimmt werden soll, Substanzen, welche beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff aufnehmen (wie Eisenoxydul u. a.), so muss das Trocknen in einer sauerstofffreien Atmosphäre vorgenommen werden (Kohlensäure, Wasserstoff oder Stickgas). Entweichen neben dem Wasser noch andere flüchtige Körper, z. B. Kohlensäure, so muss das Wasser von diesen getrennt durch hygroskopische Körper für sich verdichtet und durch deren Gewichtszunahme bestimmt werden. *Fe.*

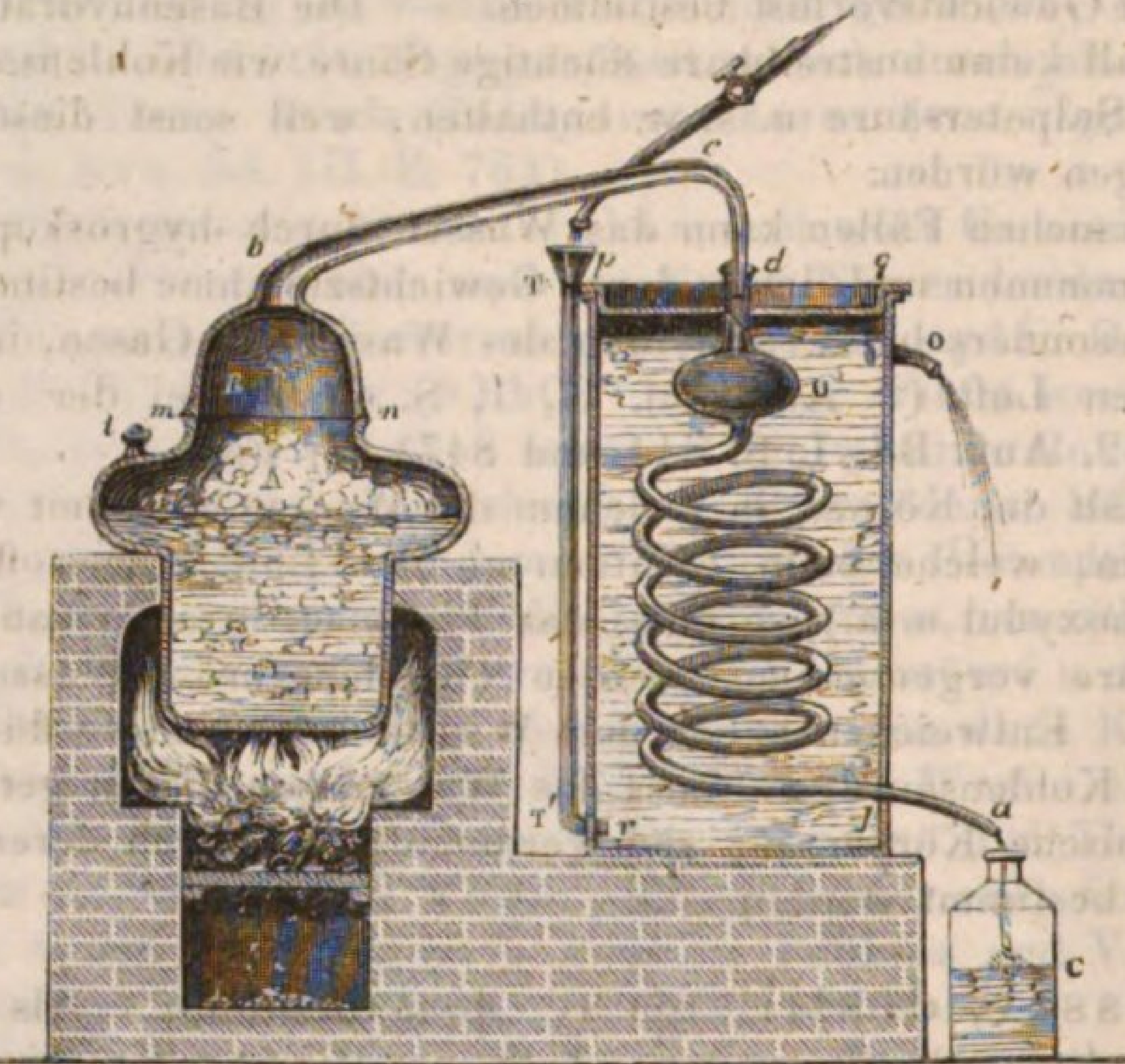
Wasser, destillirtes; *Aqua destillata.* Als „destillirte Wässer“ *Aquae destillatae* bezeichnet man die über Kräuter, Blumen u. dergl. abdestillirten Wässer, wie Pfeffermünzwasser, Rosenwasser u. dgl., das sind Lösungen der flüchtigen riechenden Stoffe in Wasser. Im engeren Sinne wird als „destillirtes Wasser“ ein natürliches durch Destillation gereinigtes und möglichst reines Wasser bezeichnet. Um reines oder nahezu reines Wasserstoffoxyd $\text{H}O$ zu erhalten, brauchen wir es nicht aus seinen Bestandtheilen darzustellen, sondern wir befreien natürliches Wasser möglichst vollständig von den darin gelösten fremden Stoffen, das geschieht durch Destillation. Wird unreines Wasser gekocht, so entweichen mit den ersten Wasserdämpfen die flüchtigeren Gemengtheile: Luftbestandtheile und Kohlensäure, Ammoniak und kohlensaures Ammoniak, später kommt reines Wassergas, welches condensirt reines Wasser liefert; im Rückstand bleiben, wenn nicht zu stark erhitzt ward, alle wenig oder nicht flüchtigen Körper. Man wendet zur Destillation am besten Flusswasser oder recht reines nicht zu hartes Brunnenwasser an.

Das Wasser soll kein freies oder kohlensaures Ammoniak enthalten (Prüfung s. S. 530); enthält es Chlormagnesium, so setzt man etwas Kalkhydrat zu, damit sich Chlorcalcium bildet, weil die Lösung von Chlormagnesium sich beim Kochen zersetzt unter Entwickelung von zersetzter Salzsäure, welche das Destillat verunreinigt.

Die Destillation in Glasgefässen vorzunehmen ist nicht zweckmässig, weil abgesehen von der Zerbrechlichkeit die Dämpfe beim Verdichten im Hals der Retorte hier leicht Bestandtheile lösen, und so das Destillat unrein wird. Man wendet am besten eine kupferne verzinnte Blase an mit Zinnhelm und Zinnkühlrohr; die Gefässe sollen nicht mit Zinn-Bleiloth sondern mit reinem Zinn gelöthet sein, weil sonst das Wasser immer metallhaltig wird. Man wendet Destillirapparate von ähnlicher Form an, wie sie sonst zum Destilliren von Branntwein und anderen Flüssigkeiten benutzt werden (s. Destillation, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 407, Fig. 21). Zweckmässig ist es den Helm etwas hoch zu machen (wie

z. B. Fig. 14), damit nicht Theile des Wassers beim Sieden überspritzen und das Destillat verunreinigen.

Fig. 14.



Die Blase wird zu etwa $^3/_4$ mit Wasser gefüllt, dann dicht geschlossen und erhitzt. Die ersten Theile des Destillats, welche Kohlensäure und andere Gase, auch wohl Ammoniak enthalten, werden nicht gesammelt; sobald das Destillat weder auf Kohlensäure noch Ammoniak oder Salzsäure (Prüfung s. unten) reagirt, wird das destillirte Wasser aufgefangen und mit der Destillation fortgefahren, bis etwa $^2/_3$ des Wassers überdestillirt ist. Der Rückstand wird ausgeleert, ehe die Blase wieder mit Wasser gefüllt wird.

Das destillirte Wasser soll alle Eigenschaften des reinen Wasserstoffoxyds haben; es muss farblos und geruchlos und geschmacklos sein, wenn frisch destillirt zeigt es meistens einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack (Blasengeruch); es darf beim vorsichtigen Verdampfen keinen Rückstand hinterlassen; es darf durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium (Kupfer, Zinn u. s. w.) nicht gefärbt, durch Silberlösung (Salzsäure) und Chlorbarium (Schwefelsäure) oder oxalsaures Ammoniak (Kalk) nicht getrübt werden. Häufig enthält das Wasser Kohlensäure, Ammoniak, frei oder an Kohlensäure meistens an salpetrige Säure gebunden und zuweilen organische Substanzen.

Wird reines Wasser in einer verschliessbaren Flasche mit einer verdünnten klaren Lösung von basisch-essigsaurem Blei gemischt, so bleibt es auch beim Stehen klar; enthält es Kohlensäure oder kohlensaures Ammoniak, so entsteht eine Trübung oder wenigstens ein Opalisiren. Nach Bohlig[1]) ist Quecksilberchlorid das empfindlichste Reagens auf freies oder kohlensaures Ammoniak; die Gegenwart von $^1/_{200000}$ Ammoniak zeigt sich noch durch eine deutliche weisse Trübung an. Ist das Ammoniak an eine stärkere Säure gebunden, so tritt die Reaction erst

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXV, S. 21.

nach Zusatz von reinem oder kohlensaurem Kali ein; es darf hierbei nur wenig Quecksilberchlorid und Kali genommen werden, weil sich sonst Quecksilberoxyd abscheidet; man versetzt 40 Cubikcentimeter des zu untersuchenden Wassers mit 5 Tropfen Quecksilberchloridlösung von $^1/_{30}$ Gehalt und 5 Tropfen einer Lösung von reinem kohlensauren Kali (1 Salz in 50 Wasser).

Salpetrige Säure giebt sich zu erkennen durch die Bläuung bei Zusatz von wenig Jodkaliumkleister und etwas verdünnter Schwefelsäure. Sollte das Wasser Salpetersäure enthalten, so würde nicht für sich aber nach kurzer Einwirkung von Zink die Reaction der salpetrigen Säure eintreten.

Wenn Schönbein's Angabe richtig ist, dass Wasserdämpfe in Berührung mit Luft salpetrigsaures Ammoniak bilden (s. S. 522), so ist es begreiflich, dass wie Bohlig angiebt, das destillirte Wasser immer Ammoniaknitrit enthält, wenn es nicht unter besonderen Vorsichtsmaassregeln dargestellt ist. Nach Le Voir entwickelt Eisenfeile im destillirten Wasser rostend Ammoniak, indem das Eisenoxydhydrat die im Wasser enthaltenen Ammoniaksalze zersetzt.

Um auf organische Substanzen zu schliessen, dampft man Wasser unter Abhalten von Staub auf etwa $^1/_{50}$ Vol. ein und versetzt es dann allmälig mit wenig verdünnter Lösung von übermangansaurem Kali; eine Entfärbung zeigt das Vorhandensein organischer Substanzen (s. auch unter Wasser, natürliches S. 544). *Fe.*

Wasser, hartes und weiches s. S. 536 und 540.

Wasser, mineralisches s. **Mineralwasser** Bd. V, S. 300.

Wasser, natürliches. Das Wasser kommt, wie erwähnt, vielfach in der Natur im freien Zustande vor. Von der Oberfläche der Flüsse, Bäche und Meere geht fortwährend Wassergas in die Atmosphäre über, bei passenden Umständen einer oder der anderen Localitäten sich durch Abkühlung verdichtend und dann flüssig als Regen oder starr als Schnee oder Hagel auf die Erdoberfläche zurückfallend. Indem das verdichtete Wasser durch die Atmophäre niedersinkt, nimmt es natürlich von den löslichen Bestandtheilen derselben auf, zu gleicher Zeit werden aber auch die in der Atmosphäre schwebenden festen Partikelchen von Sand, Staub, organischen Substanzen u. dgl. mit zu Boden gerissen. Das Regenwasser kommt auf der Oberfläche der Erde und indem es in Spalten und Ritzen eindringt, dort mit verschiedenen löslichen Bestandtheilen der Erdrinde in Berührung; das Wasser nimmt im Innern der Erde oft und unter höherem Druck eine grössere Menge Kohlensäure oder andere Gase auf, dadurch wird seine Lösungsfähigkeit für manche Bestandtheile erhöht und so tritt es dann verschiedenartige starre und gasförmige Bestandtheile gelöst enthaltend unter günstigen Verhältnissen zu Tage, zunächst Quellen und Brunnen bildend, dann Bäche, Flüsse, Seen und Meere. Von hier verdampft das Wasser wieder, um von Neuem denselben Weg zu machen, dabei dem Meere immer neue Quantitäten löslicher Stoffe zuführend.

Wir unterscheiden nach dem Vorkommen Regenwasser (Schneewasser, Thau), Brunnen- und Quellwasser, Flusswasser, das Wasser der Landseen und des Oceans. Manche Quell- und Brunnen-

wässer, welche ausgezeichnet sind, theils durch Temperatur, theils durch die darin enthaltenen Bestandtheile besonders durch die quantitativen Verhältnisse derselben, dienen zu Heilzwecken, sie werden als Mineralwässer bezeichnet und sind früher ausführlich besprochen (s. d. Art. Bd. V, S. 300). Das Meerwasser ist ausgezeichnet durch seinen grossen Gehalt an Chlornatrium, zum Theil auch an anderen Chloriden (Chlormagnesium u. s. w., oder etwa Kali- und Natronsalze (s. Meerwasser, Bd. V, S. 145). Manche Landseen sind auch reich an Chloriden zum Theil vorwaltend Chlormagnesium enthaltend (s. Salzseen, Bd. VII, S. 218); andere Landseen sind nur erweiterte Flussbecken und halten nur Flusswasser, welches sich hier durch Absetzen klärt.

Regenwasser.

Das Regenwasser nimmt aus der Atmosphäre begreiflich von den darin enthaltenen Bestandtheilen auf, in vorwaltender Menge natürlich die löslicheren Theile, mechanisch mengen sich ihm aber die in der Luft schwebenden Staubpartikelchen bei. Das Regenwasser enthält immer Luft besonders Kohlensäure (s. Atmosphärische Luft, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 452 u. Absorption, 2. Aufl. Bd. I, S. 36 u. 48); nach v. Baumhauer enthält es im Maximum 0,009 Vol. des letzten Gases. Baumert fand in dieser Luft 1,8 Vol. Kohlensäure, 33,7 Sauerstoff, 64,5 Stickstoff. Peligot fand 2,4 Vol. Kohlensäure, 31,2 Sauerstoff u. 66,4 Stickstoff. Das Regenwasser wie Schneewasser enthält ferner Salpetersäure, oder nach Schönbein salpetrige Säure als gewöhnlichen Bestandtheil; das Schneewasser soll reicher daran sein als Regenwasser; der Regen bei Gewittern enthält auch mehr als sonstiger Regen, doch enthält auch letzterer immer salpetrige Säure. Marggraf wies zuerst um 1750 den Gehalt von Salpetersäure in Regenwasser, und in Schnee nach. Boussingault [1]) fand bei einer grösseren Anzahl von Untersuchungen, dass 1 Liter durchschnittlich 0,2 Mgr. Salpetersäure enthält. Der Gehalt kann aber bedeutend steigen. Er fand in Paris bei einem von Hagel begleiteten Regen in 1 Liter Regenwasser 0,55 Mgr., in 1 Liter Hagelwasser 0,83 Mgr. Salpetersäure. So fand sich in Paris in 1 Liter Regenwasser 0,4 bis 2,1 Mgr. Salpetersäure; in 1 Liter Schneewasser 0,3 bis 4,0 Mgr., in 1 Liter Wasser durch Verdichtung von Nebel erhalten 10,1 Mgr. Salpetersäure. Boussingault fand im Gewitterregen auf dem Liebfrauenberg 0,28 Mgr., in dem später fallenden Regen 0,04 Mgr. Säure; ein ander Mal im Gewitterregen 2,1 Mgr., in dem dann fallenden Regen 0,25 und später 0,19 Mgr. Salpetersäure. Im Wasser von Nebel fand er dort 0,4 bis 1,8 Mgr. Salpetersäure. Barrall fand in Paris von 2 bis 36 Mgr. Salpetersäure im Liter Regenwasser; Bineau fand in Lyon im Regenwasser im Winter 0,3, im Sommer bis zu 2 Mgr. Salpetersäure, in der Nähe von Lyon im Winter $2^1/_2$, im Sommer 5 Mgr. Salpetersäure.

Die Salpetersäure oder nach Schönbein salpetrige Säure des Regenwassers ist wohl wenigstens in der Regel an Ammoniak gebunden, denn dieser Bestandtheil der Atmosphäre fehlt begreiflich nicht im Regenwasser; nach Schönbein wäre das salpetrigsaure Ammoniak zum Theil ein unmittelbares Product der Einwirkung von Wasser auf Stickstoff (s. S. 522). Boussingault fand im Regenwasser in Paris

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 1123, 1175.

im Liter 2,16 Mgr., in dem Wasser des dabei gefallenen Hagels 2,08 Mgr. Ammoniak; im Mittel vieler Versuche in Paris bis zu 4,0 Mgr., auf einem Landgute (Liebfrauenberg am Abhang der Vogesen) fand sich dagegen im Mittel bis 0,79 Mgr. Ammoniak. Barral fand im Regenwasser in 1 Liter 2 bis 3 Mgr. Ammoniak. Bineau fand in Lyon im Februar bis zu 30 Mgr. Ammoniak im Liter Regenwasser, im Schneewasser fand er 8 Mgr. Der Gehalt an Ammoniak ist grösser beim Anfange eines Regenfalls als später, grösser nach anhaltender Trockenheit als nach langem Regenwetter. Boussingault meint, dass alle Salpetersäure an Ammoniak gebunden, aber ein Theil der Base auch noch als kohlensaures Ammoniak im Wasser gelöst sei. Barral fand dagegen mehr Salpetersäure als dem vorhandenen Ammoniak entspricht. Uebrigens ist der Gehalt an Ammoniak wechselnd nach Localitäten (grösser im Regenwasser der grösseren Städte) und nach Jahreszeiten (im Sommer vielleicht doppelt so gross als im Winter).

Barral erhielt aus Regenwasser in Paris in einem Platingefäss gesammelt im Liter 0,05 bis 0,9 Mgr. Phosphorsäure, wobei allerdings nicht nachgewiesen ist, ob aller Phosphor vollständig als Phosphorsäure ursprünglich darin enthalten war.

Chlorwasserstoffsäure findet sich zum Theil vielleicht frei, häufig als Chlornatrium oder Chlorcalcium, und nicht allein in der Nähe des Meeres oder von Salinen, sondern auch im Binnenlande; so fand es sich in Freiberg fast immer (Lampadius), und in Giessen fand es sich in 77 untersuchten Regenfällen jedesmal (Liebig).

Das Vorhandensein von Schwefelsäure im Regenwasser kann dort nicht überraschen, wo Schwefelerze in grösserer Menge geröstet werden, ohne die Schwefelsäure aufzufangen, und wo grosse Quantitäten Schwefelkies haltende Steinkohlen verbrannt werden; Smith fand in Manchester das Regenwasser sauer und in 1 Liter desselben gegen 100 Mgr. freie Schwefelsäure. Die Frage über den Jodgehalt des Regenwassers wie über den der Luft (s. Atmosphäre 2. Aufl. Bd. II, I, S. 429) ist noch unentschieden, Chatin [1]) und E. Marchand [2]) behaupten, dass Regenwasser wie Schneewasser im Allgemeinen Jod enthalte.

Chatin giebt an, er habe es namentlich im Regenwasser an verschiedenen Orten Frankreichs (in 20 Liter bis zu 1 Milligramm), weniger zu Pisa, Lucca und Florenz gefunden; dagegen im Regen auf dem Splügen und St. Bernhard, sowie im Gletscherwasser vom Mont-Cenis und Norwegen habe er kein Jod gefunden. De Luca [3]) behauptet auch im Regenwasser wie in der Luft nach wiederholten Versuchen kein Jod gefunden zu haben, derselben Ansicht ist Mène. Casaseca fand auch im Regenwasser der Havannah kein Jod.

Barral fand in 1 Liter Regenwasser 2 bis 7 Mgr. Chlornatrium, 2 bis 9 Mgr. Kalk und 5 Mgr. Magnesia; Marchand im Regenwasser (von Fécamp) 1 Mgr. schwefelsauren Kalk, 10 Mgr. schwefelsaures Natron, 11 Mgr. Chlornatrium, 1,7 Mgr. kohlensaures Ammoniak, 1,9 Mgr. salpetersaures Ammoniak und 25 Mgr. organische Substanz. Schneewasser gab fast ganz gleiche Verhältnisse.

Das Regenwasser enthält aus der Luft stammend immer organi-

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 399; T. L, p. 420; T. LI, p. 496. — [2]) Compt. rend. T. XLVI, p. 806. — [3]) Compt. rend. T. XLVII, p. 644; T. XLIX, p. 170; T. LI, p. 177.

sche Substanzen, was sich schon durch die Fähigkeit des Wassers in Fäulniss überzugehen zeigt (Reaction darauf s. unten). Wird das Wasser mit Schwefelsäure versetzt eingedampft, so schwärzt es sich; Smith fand 10 Mgr., Marchand 24 Mgr. organische Substanz im Liter; diese Substanz enthält zum Theil Stickstoff, zum Theil sind auch wohl stickstofffreie Substanzen darin; Chatin fand im Liter Regenwasser bis zu 50 Mgr. Substanz von der Zusammensetzung von ulminsaurem Ammoniak; Ehrenberg fand in einem schwarzen Regenwasser verrottete Pflanzentheile.

Das Regenwasser enthält ferner geringe Mengen von Basen: Kali Natron Kalk Magnesia und Spuren Eisen, welche Körper nur aus den Staubtheilen der Atmosphäre durch das Wasser gelöst wurden. Smith fand in Manchester, dass das Regenwasser immer geringe Menge Steinkohlenasche enthielt, die theils in Lösung übergegangen, theils höchst fein vertheilt darin war. Barral fand, dass 1 Liter Regenwasser in Platin aufgefangen in Paris im Mittel 22,8 Mgr., in der Nähe von Paris aufgefangen 7,8 Mgr. Rückstand hinterliess.

Brunnenwasser.

Das Wasser löst die verschiedenartigsten Stoffe, vielleicht ist kein Körper absolut unlöslich in Wasser. Seine lösende Kraft spielt in den Naturprocessen eine wichtige Rolle, es befördert und vermittelt die Zerstörung der Mineralsubstanzen, es löst diese zum Theil auf, und führt sie so den Pflanzen wie den Thieren als Nahrungsmittel zu.

Kein Brunnen- oder Quellwasser ist wohl absolut frei von fremden Bestandtheilen, manche Quellen, besonders solche welche aus dem reinen (kalkfreiem) Sandstein oder Granit kommen, enthalten häufig sehr geringe Quantitäten fremder Stoffe, so dass sie für die gewöhnlichen Zwecke selbst der Laboratorien als reines Wasser dienen können (z. B. in Heidelberg). Nach Berzelius ist auch in den nördlichen Provinzen Schwedens manches Flusswasser so rein, dass die gewöhnlichen Reagentien es nicht trüben, wenn man es nicht vorher eindampft. Andere Wasser, besonders solche aus dem Kalkgebirge, enthalten gewöhnlich eine sehr bedeutende Menge von Salzen, zuweilen so bedeutende, dass sie selbst für viele technische Zwecke unbrauchbar sind. Manche solcher Quellwässer finden medicinische Anwendung als Mineralwässer.

Dass die in den Wässern gelösten festen Stoffe dem Boden entnommen ist schon lange als Wahrheit anerkannt; schon Plinius sagt: *tales sunt aquae quales terrae, per quas fluunt* [1]).

Die verschiedenen Brunnenwässer enthalten meistens dieselben Bestandtheile nur in äusserst verschiedenen Quantitäten. — Es soll hier von gewöhnlichem Brunnenwasser, nicht von Mineralwässern die Rede sein.

Die Brunnenwässer enthalten Gase: Sauerstoff Stickstoff und Kohlensäure, von 40 bis 60 C.C. im Liter; dieses Gas enthält 50 bis 70 Proc. Kohlensäure, 25 bis 33 Proc. Stickgas und 10 bis 16 Proc. Sauerstoffgas. Die Kohlensäure zum Theil wohl durch Verwesung organischer Substanzen entstanden, ist im Wasser ein wichtiges Agens zur Lösung mancher Salze, besonders der Carbonate von Kalk Magnesia Eisenoxydul und Manganoxydul, da diese Salze sich nur in kohlesäurehaltendem Wasser lösen; auch der Gyps ist löslicher in solchem Wasser

[1]) Bischof, Lehrb. d. chem. u. phys. Geologie Bd. I, S. 227.

als in reinem. Ausserdem enthält das Wasser Chlorcalcium und Chlormagnesium und schwefelsaure Magnesia, Alkalisalze, besonders wohl Chlornatrium, zuweilen kohlensaures Natron, in geringer Menge Kalisalze; Kieselsäure fehlt wohl selten ganz, manches Wasser enthält zuweilen Ammoniaksalze, wohl durch Fäulniss organischer Substanzen gebildet; in einem Brunnen in Paris fand sich bis zu 34 Mgr. im Liter Wasser, in der Umgegend von Havre 0,2 bis 1,4 Mgr. Ammoniak an Säure gebunden (Marchand).

Salpetersaures Salz findet sich in manchem Brunnenwasser in deutlicher Menge; salpetrigsaures Salz fehlt nach Schönbein nie darin, salpetersaure Salze finden sich unzweifelhaft reichlicher in den Brunnen, in deren Nähe der Verwesungsprocess stickstoffhaltender Stoffe vor sich geht, in der Nähe von Düngergruben, Begräbnissplätzen u. s. w. In Paris fanden sich in einem Brunnen im Liter 63, in einem anderen 428 Mgr. salpetersaurer Kalk; in Lyon in einem Brunnen 230 Mgr., in Havre 36 Mgr. salpetersaure Salze (Kalk- Natron- Magnesia- und Kalinitrat).

Von anderen Bestandtheilen findet sich besonders organische Substanz als selten fehlender Bestandtheil im Brunnenwasser: die Natur dieser Substanzen ist wenig bekannt; man hat hier zum Theil humusartige Körper wie Quellsäure, Quellsatzsäure und ähnliche Modersubstanzen (s. unter Humus Bd. III, S. 923); dann sind Säuren, wie Essigsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure u. a. gefunden. Für die Behauptung von Chatin, dass Jod in allen süssen Wässern vorkommt, lässt sich anführen, dass Jod nicht nur in vielen Pflanzen und Thieren des süssen Wassers mit Sicherheit nachgewiesen ist, sondern auch in Landpflanzen Runkelrüben, Jungermannia-Arten u. a. m. Chatin behauptet in allen untersuchten Quellwässern Jod in verschiedener Menge gefunden zu haben; eisenhaltende Wässer sind nach seiner Angabe reicher an Jod als kalk- und magnesia-haltendes Wasser, und Brunnenwasser soll ärmer an Jod sein als Flusswasser; Gletscherwasser sei besonders arm an Jod. Auch E. Marchand behauptet das allgemeine Vorkommen von Jod und von Brom in den natürlichen Wässern. Wie weit diese Angaben alle richtig sind, muss noch dahin gestellt bleiben.

Es ist anzunehmen, dass das meiste Brunnenwasser geringe Mengen Fluorverbindungen und Phosphorsäure enthält. Ein Gehalt an Schwefelalkalimetall findet sich wohl nur in Folge der Reduction von schwefelsauren Salzen durch die reducirende Einwirkung faulender organischer Stoffe.

Der Gehalt an Borsäure und arseniger Säure, Rubidium, Cäsium, Thallium, Lithium, Barium, Strontium und schweren Metallen wie Kupfer, Blei u. a. m. ist bis jetzt nur in sogenannten Mineralwässern aufgesucht; es ist nicht unwahrscheinlich, dass manche dieser Körper auch in einzelnen Brunnenwässern sich finden würden, wenn man hinreichend grosse Massen des Wassers untersuchen wollte.

Die Menge der gelösten fixen Stoffe im Brunnenwasser ist ausserordentlich abweichend; manche enthalten in 1 Liter 0,050 Grm. andere selbst über 2 bis 3 Grm. fixer Bestandtheile. Eine Grenze zwischen Brunnenwasser und Mineralwasser lässt sich auch durch die quantitativen Verhältnisse der Gesammtbestandtheile nicht feststellen.

Flusswasser.

Das Flusswasser enthält begreiflich die ähnlichen Substanzen wie das Brunnenwasser und Quellwasser; nur erhält es natürlich wegen seiner grösseren Berührung mit Luft meistens die Kohlensäure nicht so vorwaltend wie viele Brunnenwässer. Deville u. A. fanden in 1 Liter Flusswasser 14 bis 17 C.C. Stickstoff, 6 bis 8 C.C. Sauerstoff und 4 bis 16 C.C. Kohlensäure; daher enthält es dann weniger kohlensaure Erdalkalien, Eisen und Mangan gelöst. Da diese Salze sich in Folge des Verdampfens der Kohlensäure abscheiden, so ist das Flusswasser häufig relativ ärmer an diesen Salzen als viele Quellwässer, besonders gegen die Mündung hin, während flussaufwärts der Gehalt an solchen Kalksalzen noch ein grösserer ist. Doch macht besonders das Kalkcarbonat, welches so unentbehrlich für viele Süss- und Salzwasserthiere (Muscheln, Austern, Corallen) und Pflanzen ist, noch immer einen wesentlichen Theil des meisten Flusswassers aus (Bischof).

Nach Chatin enthält Flusswasser meistens weniger Jod als vieles Quellwasser. Organische Stoffe sind wohl in allem Flusswasser enthalten, daher auch Salpetersäure- (salpetrigsaure) Salze ebenso wie Ammoniaksalze.

Die Gesammtsumme der fixen Bestandtheile ist bei Flusswasser geringer als bei den meisten Quellwässern; und die Menge der fixen Bestandtheile zeigt keine so grosse Differenzen wie bei Brunnenwasser (in 1 Liter selten weniger als 0,150 Mgr., und nur selten mehr als 0,300 Grm. Rückstand).

Neben den gelösten Stoffen enthält das Flusswasser mehr oder weniger sichtlich suspendirte Stoffe; in der Seine bei Paris fanden sich in 1 Liter im Minimum 0,007, im Maximum 0,118 Grm. Stoffe suspendirt, im Nil bis 8 Grm.; in 1 Liter enthält aufgeschlämmt und ungelöst das Aarwasser 0,142 Grm., die Maas im Maximum 0,474 Grm., im Minimum 0,014 Grm., der Rhein bei Bonn wenn trübe 0,205, wenn schön blaugrün und klar 0,017 Grm. Diese schwebenden Theile sind die im Wasser unlöslichen Theile der Gesteinsarten; Bischof fand, dass der feine Thonschlamm aus Rheinwasser sich in Folge der feinen Vertheilung beim längeren Digeriren fast vollständig in Salzsäure löste.

Verwendung des Wassers. Bei vielen Verwendungen des Wassers kommen seine Bestandtheile nur wenig in Betracht; für manche Zwecke ist es jedoch nicht gleichgültig, welcher Art die im Wasser vorhandenen Bestandtheile, und in welcher Menge sie vorhanden sind. Namentlich kommt es zuweilen auf den grösseren oder geringeren Gehalt an Kalksalz und Magnesiasalz an. Man bezeichnet das an diesen Salzen reichere Wasser als „hartes Wasser“ das ärmere dagegen als „weiches Wasser“. Die reineren Wasser wie Regenwasser, Flusswasser, und solche Brunnenwasser, welche weniger Erdalkalisalze oder welche freies kohlensaures Natron enthalten, werden als weich bezeichnet.

Hartes Wasser zeichnet sich in Folge des grösseren Gehaltes an Kalk- oder Magnesiasalzen dadurch aus, dass es mit Seifenlösung versetzt einen Niederschlag giebt von fettsaurem Kalk oder Magnesia, und dass es dann, weil es keine Seife mehr gelöst enthält, beim Schütteln nicht schäumt. Hartes Wasser ist daher ungeeignet zum Lösen von Seife und zum Waschen damit, weil immer so viel Seife zersetzt wird, um alle Kalk- und Magnesiasalze zu fällen. Das harte Wasser hinterlässt

beim Abdampfen einen bedeutenden Rückstand zum Theil von schwerlöslichen Salzen und giebt daher Veranlassung zur Bildung von Kessel- oder Pfannenstein (s. Bd. VI, S. 151). Für viele Zwecke ist es nöthig, das harte Wasser vor dem Gebrauch weich zu machen; sind die Erdalkalien nur an Kohlensäure gebunden, also mit Hülfe freier Kohlensäure gelöst, so reicht Aufkochen und Absetzenlassen hin, es scheidet sich dann alles Kalk- und Magnesiacarbonat ungelöst ab, und das gekochte Wasser ist weich. In ähnlicher Weise wirkt auch ein Zusatz von Kalkmilch; es fällt hier besonders auch die Magnesia der löslichen Magnesiasalze, zugleich fallen mit überschüssigem Kalk auch organische Stoffe. Im Grossen hat man es als zweckmässig gefunden, wenn man 2 Thle. Wasser mit $^5/_4$ des zur vollständigen Fällung nöthigen Kalkes versetzt; man setzt danach noch 1 Thl. des zu reinigenden Wassers zu. Das Gemenge klärt sich jetzt leicht und hält keinen überschüssigen Kalk (weil $^5/_6$ des zum vollständigen Fällen nothwendigen Kalks nur genommen sind), wodurch die Anwendung zum Trinken und zum Bereiten von Speisen verhindert würde.

Durch Kochen werden immer nur kohlensaurer Kalk und kohlensaure Magnesia abgeschieden, Chlorcalcium und schwefelsaurer Kalk und die entsprechenden Magnesiasalze bleiben auch im gekochten Wasser gelöst; auch durch Zusatz von Kalkwasser werden Chlorcalcium und schwefelsaurer Kalk nicht abgeschieden. Um alle Kalk- und Magnesiasalze abzuscheiden, setzt man dem Wasser kohlensaures Natron in entsprechender Menge zu; es scheiden sich dann Kalk und Magnesia vollständig als Carbonate ab, während dafür sich lösliche Natronsalze in entsprechender Menge bilden. Die Quantität des zuzusetzenden Natronsalzes richtet sich natürlich nach der Menge der gelösten Kalk- und Magnesiasalze (s. S. 540). Buff und Versmann [1]) versetzen das Wasser für je 1° Härte (s. S. 539) mit einem Gemenge von Natron-Wasserglas und kohlensaurem Natron, und swar so, dass für je 1 Thl. Kalk (oder die entsprechende Menge Magnesia in 125000 Thln. Wasser) auf 100 Liter Wasser 3 Grm. wasserfreies kohlensaures Natron, und für je 1 Grm. Magnesia eine Quantität Wasserglas, welche 3 Grm. Kieselsäure enthält, zugesetzt wurde. Man lässt das Wasser dann absetzen.

Für manche Fälle ist es nothwendig, den Grad der Härte zu bestimmen d. h. zu bestimmen wie viel Kalk und Magnesia in einer bestimmten Menge des Wassers enthalten ist. Dies kann in der gewöhnlichen Weise durch Fällen des Kalkes als oxalsauren Salzes und der Magnesia als phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia geschehen. Handelt es sich nur darum zu wissen, wie viel Natron nöthig ist, um Kalk und Magnesia abzuscheiden, so kann man so verfahren, dass man 1 Liter Wasser mit einer gewogenen Menge überschüssigen kohlensauren Natrons etwa auf $^1/_6$ eindampft, dann auf 200 C.C. verdünnt, nach dem Absetzen 100 C.C. klarer Flüssigkeit abzieht und genau mit titrirter Schwefelsäure titrirt, und demnach dann den Gehalt der Lösung an freiem Natroncarbonat ermittelt; war die Menge des verwendeten kohlensauren Natron a, und ist in den 100 C.C. noch b enthalten, so ist x also $= a - 2b$ das zum Zersetzen der Kalk- und Magnesiasalze verbrauchte Natronsalz.

[1]) Armeng. Public. Indust. T. XII, p. 59; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLII, S. 189.

Clark hat eine praktische Methode vorgeschlagen, um rasch den Härtegrad eines Wassers zu bestimmen; sie beruht darauf, dass Seifenlösung durch Kalksalze (ebenso durch Magnesiasalze) zersetzt wird unter Bildung von fettsaurem Kalk oder (Magnesia), während die Säure der Erdalkalien an das Natron geht; je mehr Erdalkalisalze das Wasser enthält, d. h. je härter es ist, desto mehr Seifenlösung muss man begreiflich dem Wasser hinzusetzen; ist alles Erdalkali als fettsaures Salz gefällt, so wird weiter zugesetzte Seifenlösung nicht weiter zersetzt werden, was sich dadurch zeigt, dass die Flüssigkeit kurze Zeit geschüttelt, einen bleibenden Schaum wie Seifenlösung bildet. Diese Endreaction tritt erst ein, wenn ein gewisser Ueberschuss von Seifenlösung zum Wasser zugesetzt ist, die Grösse des Ueberschusses wechselt aber mit der Menge der vorhandenen Erdalkalisalze (s. S. 539 unten). Die normale Seifenlösung muss daher, um damit die Härte von Wasser volumetrisch bestimmen zu können, gegen Chlorcalciumlösung von bekanntem Gehalt titrirt sein.

Nach Versuchen von Faisst und Knauss[1]) nimmt man am zweckmässigsten reine Natronölseife aus Oelsäure durch Kochen mit kohlensaurem Natron dargestellt; 30 Grm. solcher Seife (mit etwa 12 Proc. Wasser) wird in 3 Liter Alkohol von 90° Tr. gelöst; man lässt die Lösung absetzen und filtrirt dann. Diese concentrirte Lösung hält sich in verschlossenen Flaschen aufbewahrt unverändert. Zum Gebrauch stellt man eine verdünnte Seifenlösung dar aus 100 Grm. der concentrirten Lösung, 75 Grm. Wasser und 65 Grm. Weingeist von 56° Tr. Es ist nöthig, den Alkohol der Lösung mit Wasser so stark zu verdünnen, weil stärkerer Alkohol das Schäumen verhindert. Das zu untersuchende Wasser soll nicht mehr als 0,012 Grm. Kalk (oder die entsprechende Magnesia, beide als wasserfreie Oxyde berechnet) in 100 C.C. enthalten, weil sonst schon lange vor der vollständigen Abscheidung der Erdalkalien durch Seife sich auf der Oberfläche ein ungleichartiger häutiger bleibender Schaum abscheidet, der die bestimmte Erkennung der Endreaction verhindert. Ist das Wasser sehr hart, so muss es daher vor der Prüfung verdünnt werden. Ob der Kalkgehalt für die unmittelbare Bestimmung zu gross ist, zeigt sich bei Zusatz von wenig Seifenlösung, indem Kalkseife sich in zusammenhängenden Flocken abscheidet; beim Schütteln bildet sich dann Schaum mit grossen häutigen Blasen, noch ehe aller Kalk gefällt ist. Man verdünnt dann mit 1, mit 2 oder so viel Wasser, dass 100 C.C. Wasser höchstens 12 Mgr. Kalk enthalten. Bei passender Verdünnung des Wassers wird es auf Zusatz von Seifenlösung gleichmässig opalisirend und erst nach vollständigem Fällen des Kalkes zeigen sich beim Schütteln die angegebenen Erscheinungen. Bei der Prüfung werden dann 100 Grm. oder 100 C.C. des reinen oder verdünnten Wassers allmälig mit Seifenlösung versetzt, bis sich beim tüchtigen Schütteln ein dichter zarter Schaum zeigt, der sich 4 bis 5 Minuten wenigstens hält. Bei einiger Uebung lässt sich diese Bestimmung schnell ausführen und der Endpunkt mit Sicherheit erkennen. Die nachstehende Tabelle giebt die Menge Kalk an (oder die äquivalente Menge Magnesia), welche in 100 Grm. Wasser bei Anwendung der beschriebenen verdünnten Seifenlösung durch die verbrauchte Menge dieser Lösung angezeigt wird.

[1]) Württemb. Gewerbebl. 1852, S. 193; Chem. Centralbl. 1852, S. 513.

Seifenlösung in Cubikcentimeter.	Kalk (CaO) in Milligr.	Seifenlösung in Cubikcentimeter.	Kalk (CaO) in Milligr.
1,4	0,0	24,4	6,0
3,4	0,5	26,2	6,5
5,4	1,0	28,0	7,0
7,4	1,5	29,8	7,5
9,4	2,0	31,6	8,0
11,3	2,5	33,3	8,5
13,2	3,0	35,0	9,0
15,1	3,5	38,4	10,0
17,0	4,0	40,1	10,5
18,9	4,5	41,8	11,0
20,8	5,0	43,4	11,5
22,6	5,5	45,0	12,0

Die Tabelle zeigt, dass bei der verdünnteren Lösung 4,0 C.C. Seifenlösung, bei der weniger verdünnten 3,2 C. C. Seifenlösung 1,0 Mgr. Kalk (oder 0,7143 Mgr. Magnesia) entspricht. Enthält das Wasser neben Kalksalzen auch Magnesiasalze, so wird durch Seifenlösung zuerst das Kalksalz gefällt, es tritt dann ein Punkt ein, wo nach dem Umschütteln sich ein mehr häutiger Schaum bildet, die gewöhnliche Endreaction zeigt hier auch die Fällung aller Magnesiasalze an; 1 Aeq. Magnesiasalz hat der Seifenlösung gegenüber genau die gleiche Wirkung wie 1 Aeq. Kalksalz, so dass die Bestimmung immer ein richtiges Resultat in Bezug auf die Härte giebt, wenn nicht besonders bestimmt werden soll, wie viel Kalksalz und wie viel Magnesiasalz vorhanden ist.

Nach Pierce. B. Wilson[1]) ist es zweckmässig, 100 C.C. des zu untersuchenden (nöthigenfalls verdünnten) Wassers zuerst mit 4 C.C. einer kalt gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron zu versetzen, und dann die titrirte Seifenlösung allmälig zuzusetzen, bis sich der feinblasige Schaum bildet; die Menge Kalk (oder Magnesia) ist dann genau proportional der verbrauchten Seifenlösung. Wilson fand, dass eine Lösung von 12,0 Mgr. Kalk (21,43 kohlensaurem Kalk) in 100000 Thln. Wasser nach Zusatz von 4 C.C. Sodalösung 30 C.C. seiner Seifenlösung (dargestellt wie oben angegeben) erforderte; dass eine halb so starke Kalklösung genau halb so viel Seifenlösung erfordert, kurz dass je 2,5 C.C. der verbrauchten Seifenlösung immer je 1 Mgr. Kalk entsprechen; die Anzahl der verbrauchten Seifenlösung in Cubikcentimetern n multiplicirt mit $^2/_5$ giebt also die Härtegrade an d. i. die Anzahl Milligramm Kalk in 100000 Thln. Wasser: $x = n \,.\, 0{,}4$. Wilson meint, dass nach dem Zusatz von kohlensaurem Natron die Reaction eine regelmässige sei, weil dann nur ein Kalksalz das Carbonat vorhanden sei; das kann der Grund nicht sein, denn Faisst und Knauss hatten auch Chlorcalcium allein, nicht ein Gemenge verschiedener Kalksalze. Bei Zersetzung von Chlorcalcium bildet sich aber Chlornatrium und das scheint die Ausscheidung der Kalkseife zu erleichtern; denn die Versuche von Faisst und Knauss haben gezeigt, dass je mehr Chlorcalcium im Wasser zersetzt ist, je mehr Chlornatrium sich also gebildet hat, desto weniger Seifenlösung wird zum Ausscheiden von 1 Mgr. Kalk erfordert. Wird die Chlorcalciumlösung nach Wilson's Verfahren zuerst mit überschüssigem kohlensauren Natron zersetzt, so ändert sich die Menge von Chlornatrium durch Zusatz von Seifenlösung nicht mehr.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 318.

Um die Härte in Zahlen anzugeben, bezeichnete Clark je 1 Thl. kohlensauren Kalk in 70000 Thln. Wasser gelöst (weil 1 Gallone 70000 Grains hat) entsprechend 1 Thl. Kalk CaO in 125000 Thln. Wasser als 1° Härte. Diese Grundlage ist für den Gebrauch nur in England bequem; und da auch dort wohl in nicht zu ferner Zeit das metrische System sich Eingang verschaffen wird, so dürfte es zweckmässig sein, die Lösung von 1 Thl. Calciumoxyd (oder die äquivalente Menge Magnesiumoxyd) in 100000 Thln. Wasser als 1° Härte zu bezeichnen. Diese Härtegrade verhalten sich dann zu denen von Clark (dessen Grade $^4/_5$ Kalk in 100000 Wasser entsprechen) wie 5 : 4; die Grade der Härte nach Clark geben also mit $^4/_5$ multiplicirt diese anderen Grade d. h. die Anzahl Milligramm Kalk, welche in 100 Grm. Wasser enthalten ist [1]). Wasser von 10° Härte nach Clark enthält z. B. 8 Mgr. Kalk in 100000 Wasser (oder 10 Thle. in 125000); die Härte wäre nach F. daher $^4/_5 . 10 = 8^0$.

Wie oben angegeben (S. 537), ist die Härte theils durch kohlensaure Erdalkalien bedingt, theils durch Chloride oder Sulfate. Da die Carbonate beim Kochen sich unlöslich abscheiden, so verschwindet die durch dieselben bewirkte Härte, während die Härte, welche von Chlorcalcium u. s. w. herrührt, nach dem Kochen bleibt. Man unterscheidet daher nach Clark die durch Kochen verschwindende Härte als „temporäre“ oder „verschwindende“ Härte, von der „bleibenden“ Härte. Zur vollständigen Untersuchung von Wasser titrirt man zuerst das frische Wasser genau und in der angegebenen Weise, danach wird das Wasser gekocht, nach dem Erkalten auf das frühere Quantum mit destillirtem Wasser verdünnt, und nach Abpipettiren von 100 C. C. klaren Wassers dieses wieder titrirt. Die bei dem letzten Versuche gefundenen Grade sind die bleibende Härte; wird bei dem Versuch mit ungekochtem Wasser eine grössere Härte gefunden, so ist die Differenz die temporäre Härte, verursacht durch kohlensaure Erdalkalien.

Die Bestimmung der Härte dient, um genau die Menge an Soda berechnen zu können, welche erforderlich ist, das Wasser weich zu machen; nehmen wir 1° Härte zu 1 Mgr. Kalk in 100000 Thln. Wasser, so erfordert jeder Grad Härte für je 1 Liter Wasser = 18,929 Mgr. wasserfreies kohlensaures Natron oder 51,0715 Mgr. krystallisirtes kohlensaures Natron um die Kalk- und Magnesia vollständig zu zersetzen, oder auf 100 Liter für je 1° Härte 1,893 Grm. wasserfreies oder 5,107 Grm. krystallisirtes Natroncarbonat.

In England nennt man Wasser von nicht mehr als 3,5° Härte weich; Wasser von 6° bis 10° Härte ist ziemlich hart; Wasser über 10° hart, über 15° sehr hart. In Stuttgart hat das gewöhnliche Trinkwasser 10° bis 15° Härte; manche Pumpbrunnen 30° bis 50°; unreines Teichwasser 7° Härte.

Die Verwendung von hartem Wasser hat unter Umständen man-

[1]) Erwähnenswerth ist, dass Boutron und Boudet im Jahre 1855 die Methode die Härte des Wassers mit Seifenlösung zu prüfen als ihre eigene Erfindung der Pariser Akademie der Wissenschaften mittheilten, dass sie sogar dafür von der Akademie einen Preis von 2000 Francs erhielten! Clark's Name ist dabei nirgends erwähnt, obgleich er seine Methode schon in den Jahren 1847 u. 1849 in London veröffentlichte, und obgleich die Versuche und Resultate von Faisst und Knauss über diese Methode 1852 aus dem Württembergischen Gewerbeblatt in alle deutschen technischen Journale wie in Liebig und Kopp's Jahresbericht überging. Sind alle diese deutschen Journale in Paris Chemikern von Fach und selbst den Mitgliedern der Akademie so gänzlich unbekannt?!

nigfache Nachtheile; beim Zusammenbringen mit Seife zersetzt sie dieselbe bis alle Kalksalze gefällt sind und hebt so ihre Wirkung vollkommen auf; es findet also ein grosser Verlust an Seife statt. Beim Kochen von Hülsenfrüchten in solchem Wasser verbinden sich der Kalk mit dem Legumin derselben zu Verbindungen, die in siedendem Wasser nicht erweichen, Wasser, welches im Liter 0,1 Grm. Kalk oder entsprechend Magnesia enthält, ist daher zu diesem Zwecke nicht brauchbar.

Bei Darstellung von Theeaufguss aus chinesischem Thee mit hartem Wasser wird der Thee ungleich schwächer als mit weichem Wasser, unstreitig wegen der Bildung von unlöslichem gerbsauren Kalk; Wasser, welches geringe Spuren kohlensaures Natron enthält, soll besonders brauchbar sein. Auch der Kaffee soll mit weichem Wasser besser als mit hartem Wasser werden.

Beim Speisen der Dampfkessel mit hartem Wasser überzieht sich der Boden bald mit Kesselstein, zugleich scheidet sich an den Hähnen leicht Kalksalz ab, wodurch diese undicht werden. Bei den Nachtheilen, welche die Bildung von Wasserstein veranlasst, hat man viele Mittel angewendet denselben zu verhüten (s. Pfannenstein, Bd. VI, S. 151).

Für manche Zwecke ist hartes Wasser durchaus anwendbar. Hausmann gelang es schon 1791 mit kalkhaltendem Wasser in der Türkischrothfärberei besonders feurige Nüancen zu erhalten; Dupasquier fand, dass beim Färben mit verschiedenartigen Farbstoffen auf Seide mit hartem Wasser durchschnittlich schönere Farben erhalten wurden als mit Flusswasser. Das sehr harte Wasser in München giebt bekanntlich vortreffliches Bier; ein Zusatz von Gyps soll weiches Wasser für die Bierbrauerei brauchbarer machen.

Trinkwasser [1]).

Es ist zuweilen die Ansicht ausgesprochen, dass hartes Wasser als Trinkwasser der Gesundheit nachtheilig sein könne. Diese Ansicht ist vielfach verbreitet, die höheren Stände in China sollen daher nach Staunton destillirtes Wasser trinken. Man kann aber wohl mit Gewissheit sagen, dass ein nicht zu grosser Gehalt an einigen Salzen z. B. Kalksalzen, Alkalien u. s. w. der Gesundheit eher zuträglich als nachträglich sein muss, da dieses ja nur Stoffe sind, deren der Körper nothwendig bedarf, und die er ja auch mit den festen Nahrungsmitteln zugeführt erhält.

Die Anforderungen an gutes Trinkwasser sind, ausser dass es klar ist und eine passende Temperatur hat, wenig festgestellt. Gutes Quellwasser enthält so wenig Sauerstoff, dass keine Thiere darin leben können. Man nimmt allgemein an, dass gutes Trinkwasser jedenfalls nur wenig Sauerstoffgas, etwas Stickstoff dagegen besonders Kohlensäuregas enthalten soll; ferner kohlensauren Kalk, kohlensaure Alkalien, etwas Chloralkalimetall; doch darf der Gehalt an Salzen überhaupt nicht zu gross sein, und soll in 1 Liter nicht mehr als etwa 0,5 Grm. betragen; jedoch ist Wasser mit 1 Grm. Salz noch trinkbar. Ausser den angegebenen Salzen enthält das Wasser aber in der Regel noch schwefelsauren Kalk, Chlorcalcium, Magnesiasalze, salpetersaure und salpetrigsaure Salze, Ammoniaksalze, Kieselsäure und organische Substanz. Ein merkbarer Gehalt an Gyps soll nachtheilig sein, ebenso das Vorhanden-

[1]) Vergl. über Trinkwasser Lefort; Journ. de pharm. et chim. [3.] Janv., Fevr. et Mars. 1863. — Boudet, Ibid. Avril 1863, Bericht darüber Arch. der Pharm. [2] Bd. CXVI, S. 148 ff. — Ludwig, die natürlichen Wässer, Erlangen 1862, S. 230.

sein von mehr als sehr geringen Mengen Magnesiasalz; man hat der Gegenwart dieser beiden Salze die Ursache des Auftretens von Kröpfen und Cretinismus in manchen Gegenden zugeschrieben, ob mit Recht, ist nicht erwiesen. Nach Chatin ist jedoch die Ursache dieser traurigen Erscheinungen die Abwesenheit von Jod in Trinkwasser und in der Luft, nach ihm enthält das Trinkwasser wie die Luft in den meisten Gegenden Jod, was aber noch nicht mit hinlänglicher Sicherheit nachgewiesen ist (s. S. 533).

Viele Trinkwässer enthalten wohl Spuren Ammoniaksalze salpetersaurer oder salpetrigsaurer Salze, sowie namentlich organischer Substanzen, deren Verwesung eben die Bildung der Nitrate und Nitrite wenigstens zum Theil veranlasst haben mag, wenn auch ein Theil dieser Salze nach Schönbein aus der Atmosphäre stammen soll.

Natürlich soll Trinkwasser möglichst frei von organischen Substanzen sein; Wasser, welches in 1 Liter neben 0,1 Erdalkalisalze 0,1 organische Substanzen enthält, wird meistens für häusliche Zwecke untauglich erklärt. In der organischen Substanz dürfen sich jedenfalls keine organische Zellen, Infusorien, Pilze u. dergl. zeigen, deren Entwickelung das Wasser schnell unbrauchbar machen würde.

Das Wasser besonders der Flüsse und Bäche ist häufig durch aufgeschwämmte Bestandtheile trübe. Durch Absetzenlassen, besser durch Filtriren wird es geklärt. Das Filtriren hat auch oft noch den Zweck, das Wasser von anderen Stoffen besonders von riechenden und faulenden Stoffen zu befreien, kurz ein reineres Trinkwasser herzustellen. Man nimmt das Filtriren theils in kleineren Apparaten vor, theils in grösseren Filtriranstalten, welche ganze Städte mit ihrem Bedarf an filtrirtem Wasser für alle häuslichen Bedürfnisse zu versorgen haben. Für die Filtration geringerer Mengen Wasser hat man kleinere Gefässe, deren Boden mit Kies, Sand u. s. w. bedeckt ist, oder aus einem porösen Sandstein besteht, oder man lässt das Wasser langsam durch Schwämme filtriren. Eigenthümlicher Art sind die Filter, welche von aussen nach innen filtriren, wie sie zuerst von porösem Sandstein, dann von sogenannter plastischer Kohle [1]) in Gebrauch gekommen sind; die genannten Filter werden leer in das zu filtrirende Wasser gelegt, nachdem sie zuerst mit einem Kautschukschlauch oder Glasrohr verbunden sind, welches als Heber dienen kann; die Filter füllen sich in Wasser liegend durch die porösen Wände hindurch mit filtrirtem Wasser, welches darauf durch Ansaugen abfliesst, während fortwährend neue Mengen Wasser filtriren. Da das Wasser von aussen nach innen filtrirt, so setzt es auf der äusseren Fläche des Filters die Unreinigkeiten ab, die durch Abwaschen leicht von Zeit zu Zeit entfernt werden können. Bei den grösseren Filtrirvorrichtungen lässt man das Wasser langsam durch Schichten von feinem und grobem Kies, grob- und feinkörnigem Sand fliessen; zuweilen wendet man zugleich Holzkohle als gröberes und feineres Pulver an, man hat auch Thierkohle vorgeschlagen. Nach Clark setzt man auch wohl dem zu filtrirenden Wasser etwas Kalkmilch zu, wodurch wie angegeben (S. 537) die kohlensauren Erdalkalien und zu gleicher Zeit organische Substanzen abgeschieden werden. Man hat auch vorgeschlagen, dem Wasser 0,0001 bis 0,00002 Alaun zuzusetzen, dieser zersetzt sich mit dem kohlensauren Kalk, vielleicht auch durch die

[1]) Würtemb. Gewerbebl. 1860, S. 94; 1861, S. 70. Polyt. Centralbl. 1860, S. 171, 635 und 1194.

Verdünnung, es bildet sich basisches Thonerdesalz, welches niederfallend die trübenden Theile mit niederreisst, besonders auch organische Substanzen abscheidet. Man kann nach Zusatz des Alauns auch noch die äquivalente Menge kohlensaures Natron zusetzen, um sicher zu sein alle Thonerde abzuscheiden. Statt Alaun wäre im letzteren Fall vielleicht besser Chloraluminium zu nehmen, damit als Nebenproduct nicht schwefelsaures Natron, sondern Chlornatrium erhalten wird. Da hier nicht der Ort ist, die Filtrirvorrichtungen, wie sie im Grossen angewendet werden, näher zu beschreiben, so haben wir in dieser Beziehung auf speciell technische Werke zu verweisen [1]).

Durch Filtriren des Wassers werden nun nicht allein die trübenden mechanisch darin schwebenden Theile entfernt; es erleidet auch sonst Veränderungen, zunächst verliert es beim Filtriren Kohlensäure, beim Filtriren durch Kohle wohl auch Sauerstoff; man hat daher versucht, das filtrirte Wasser durch Einleiten von Kohlensäure zu verbessern. Dann werden durch das Filter neben den organischen Substanzen auch oft Salze zurückgehalten; Witt hat darüber die in nachfolgender Tabelle zusammengestellten Resultate erhalten. A, B, C giebt die Resultate von drei im Sept. und Dec. 1855 und März 1856 angestellten Versuchen. Das Filter hatte eine Fläche von 32670 Quadratfuss; es enthielt zu unterst eine Schicht von grobem Kies 3′ 3″; darüber feinen Kies 3″, dann Muscheln 6″, groben Sand 1′, zu oberst feinen Sand 2′ 6″. Stündlich filtrirten etwa 20000 Centner Wasser. a giebt die Zusammensetzung des Wassers vor dem Filtriren, b nach dem Filtriren. D giebt die Resultate des Filtrirens über erbsengrosse Holzkohlenstücke; a giebt die Zusammensetzung des unfiltrirten Wassers nach Entfernung der suspendirten Theile, b ist das Filtrat nach 72 Stunden, c nach 120 und d nach 376 Stunden. — E giebt die Bestandtheile des durch Sand filtrirten Wassers (dasselbe wie bei D), b nach 72, c nach 120 und d nach 240 Stunden.

	A.		B.		C.		D.				E.			
In 100000 Thln. Wasser:	a.	b.	a.	b.	a.	b.	a.	b.	c.	d.	a.	b.	c.	d.
Summe der fixen Bestandtheile .	92,8	59,0	44,8	34,4	79,4	32,6	35,1	31,6	30,9	30,4	35,1	34,0	33,9	32,1
Mineralstoffe . .	91,7	58,0	41,6	31,7	73,6	73,6	33,9	30,4	—	29,4	33,9	32,6	32,9	30,7
Organische Substanzen . . .	1,7	0,9	3,3	2,7	5,7	1,8	1,3	1,0	—	1,0	1,3	1,4	0,9	1,3
Lösliche Salze . .	68,9	58,0	31,4	28,7	32,3	27,4	2,0	—	—	—	2,0	—	1,5	1,4

Zur chemischen Untersuchung von Wasser, welches für häusliche oder technische Zwecke verwendet werden soll, genügt häufig eine allgemeine Untersuchung auf die Quantität sämmtlicher gelösten Stoffe und die Bestimmung der Art derselben; zu einer solchen Untersuchung dampft man einen Theil Wasser je nach der Feinheit der zu benutzenden Wage und der Reinheit des Wassers 0,1 bis 1,0 Liter ab, und bestimmt das Gewicht des Rückstandes. Ein anderer Theil Wasser wird bis auf $^1/_4$ Vol. abgedampft, und der nach dem Abfiltriren bleibende unlösliche Rückstand gewogen; das giebt die Menge der kohlensauren Erdalkalien; die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Trockne verdampft

[1]) Schubarth, techn. Chem. 3. Aufl. Berlin 1839, Bd. I, S. 106; Knapp's chem. Techn., Braunschweig 1847, Bd. II, S. 20; Bolley, chem. Techn., Braunschweig 1862, Bd. I, S. 63.

und der Rückstand mit wenig Wasser ausgewaschen; es lösen sich hier die Salze der Alkalien, Chlorcalcium und andere leicht lösliche Salze auf, während Gyps, Magnesia und andere schwerlösliche Körper zurückbleiben. Oder man dampft das Wasser zur Trockne ab, wäscht den gewogenen Rückstand mit wenig Wasser ab, trocknet dann nochmals, wo kohlensaure Erdalkalien, Gyps und andere unlösliche Salze zurückbleiben; die Gewichtsabnahme giebt die löslichen Salze; durch Titriren des unlöslichen Rückstandes ergiebt sich die Menge an kohlensaurem Erdalkali.

Die gewöhnlichen Bestandtheile des Wassers: Kieselsäure, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia und Alkalien werden in der gewöhnlichen Weise wie bei einzelnen Körpern und bei Mineralwasser angegeben ist, qualitativ und quantitativ bestimmt. Zur Bestimmung der Kohlensäure im Trinkwasser hat Pettenkofer [1]) ein Titrirverfahren angegeben. Er mischt 100 C.C. des Wassers mit 3 C.C. nahezu gesättigter Chlorcalciumlösung und 2 C.C. gesättigter Salmiaklösung (um die Fällung von Magnesia zu verhindern), und setzt dann 45 C.C. Kalkwasser oder Barytwasser (1 C.C. entsprechend 0,0010 Grm. Kohlensäure) hinzu. Das Gemenge, 150 C.C. betragend, bleibt nach dem Umschütteln 12 Stunden stehen; man nimmt dann 50 C.C., oder $^1/_3$ Vol. der klaren Lösung, und titrirt mit Oxalsäure (1 C.C. entsprechend 0,0010 Grm. Kohlensäure). Man erhält so den noch freien Kalk (oder Baryt) n, da aber nur $^1/_3$ der Flüssigkeit untersucht wurde, so ist also diese Zahl mit 3 zu multipliciren, und da 1 C.C. Kalkwasser = 0,0010 Grm. Kohlensäure ist, so ist also 45 — (3 . n) die Menge freier Kohlensäure [2]) in Milligramm, welche in 100 C.C. Trinkwasser enthalten ist. Da 1 Liter Kohlensäuregas bei 0° C. und 760 M. M. = 1,967 Grm. wiegt, so kann bei Trinkwasser ohne grossen Fehler 1 C.C. Kohlensäuregas = 0,002 Grm. genommen werden, wenn nicht auf die Temperatur des Wassers und den Barometerstand Rücksicht zu nehmen ist.

Zur Untersuchung der im Wasser gelösten Gase wird das Wasser ausgekocht [3]), worauf die Gase über Quecksilber nach der früher beschriebenen Methode untersucht werden (vergl. Analyse volum. f. Gase 2. Aufl. Bd. I, S. 960). Bobierre scheidet das im Wasser gelöste Gas durch Zusatz von Alkohol in einem besonders construirten Apparate ab, der aber noch nicht näher beschrieben ist.

Bei Trinkwasser ist es von Werth die Salpetersäure und salpetrige Säure, sowie die organischen Stoffe zu bestimmen. Wie die beiden Säuren erkannt werden, ist früher erwähnt (s. S. 531); zur Bestimmung derselben wird das etwa auf $^1/_{10}$ eingedampfte Wasser mit etwas reinem Braunstein unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destillirt; das Destillat enthält Salpetersäure, welche mit kohlensaurem Natron vorsichtig neutralisirt wird, wonach durch Abdampfen zur Trockne die Salzmenge bestimmt wird.

Die organischen Stoffe können durch ihr Verhalten gegen Silber- oder Goldlösung oder übermangansaures Kali leicht erkannt werden. Mischt man das Wasser mit Silberlösung, so zeigt sich beim Erhitzen besonders im Licht bald eine röthliche, bei Gold eine mehr violette Färbung durch Abscheidung geringer Mengen höchst feinvertheilten Me-

[1]) Sitzungsber. d. Bayr. Akad. der Wissensch. 1860, Heft III, S. 289; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXII, S. 32. — [2]) Als freie Kohlensäure ist auch diejenige Kohlensäure bezeichnet, welche zur Lösung des kohlensauren Kalks dient. —
[3]) Bunsen: Gasometrische Methoden 1857, S. 17.

talls. Die relative Menge organischer Bestandtheile lässt sich besonders durch übermangansaures Kali erkennen; man dampft 0,4 bis 1,0 Liter im Wasserbade so weit ein, dass nur wenig Flüssigkeit zurückbleibt; man setzt dann von einer verdünnten Lösung von Kalipermanganat (1 Thl. Salz auf 1000 Thle. Wasser) unter gelinder Erwärmung hinzu, bis die rothe Farbe nicht mehr verschwindet. Gewöhnliches Trinkwasser erfordert 1 bis 6 C.C. solcher verdünnter Permanganatlösung (Pettenkofer).

Woods [1]) bestimmt die organische Substanz in der angesäuerten Flüssigkeit mit übermangansaurem Kali und erwärmt die Flüssigkeit auf 60° C. Er macht darauf aufmerksam, dass das gleiche Wasser, wenn es stärker angesäuert wird, oder etwas stärker erwärmt wird, mehr Permanganatlösung verbraucht, als schwächer angesäuertes oder weniger stark erwärmtes. Er fand weiter aber auch, dass schon das schnellere oder langsamere Zumischen der Manganatlösung Verschiedenheiten im Verbrauch desselben bedingte.

Nicholson [2]) bestimmt die Härte des Wassers durch Titriren mit Seifenlösung; den Kalk bestimmt er durch Fällen mit titrirter Oxalsäurelösung ($^1/_{200}$ Aeq. im Liter) und Titriren der überschüssigen Oxalsäure im Filtrat mittelst übermangansaurem Kali ($^1/_{1000}$ Aeq. im Liter). Aus der Härte ergiebt sich die Menge von Kalk und Magnesia; nach der Bestimmung des Kalks mit Oxalsäure giebt die Differenz die Magnesia. Wird das Wasser mit Schwefelsäure zur Trockne verdampft und geglüht, so giebt die Menge der Salze nach Abzug von Kalk- und Magnesiasulfat die Salze der Alkalien. Salzsäure wird dann durch Titriren mit salpetersaurem Silber bestimmt; Schwefelsäure durch Versetzen mit salpetersaurem Baryt in titrirter Lösung (1,300 Grm. salpetersaurer Baryt im Liter Lösung), und mit der Seifenlösung die Härte der Mischung bestimmt. Der Verlust an Härte rührt von der Fällung eines Theils des Baryts durch die Schwefelsäure des Wassers. Zur Bestimmung der organischen Substanz wird das Wasser mit etwas Schwefelsäure angesäuert, auf 70° C. erwärmt und dann mit der Lösung von übermangansaurem Natron versetzt, bis die Farbe nach 10 Minuten nicht mehr verschwindet.

Man hat für Seereisen versucht, aus dem Meerwasser durch Destillation destillirtes Wasser als Trinkwasser darzustellen, um nicht grosse Vorräthe von süssem Wasser, welches überdies leicht verdirbt, mitnehmen zu müssen. Hier kommt aber der grosse Aufwand an Brennmaterial und dessen kostspieliger Transport zunächst in Betracht. Man hat daher Destillirapparate eingerichtet, bei welchen die Dämpfe zugleich zum Kochen der Speisen verwendet werden. Bei grossen Seedampfschiffen lassen sich wohl auch die abziehende Wärme sowie die abziehenden Dämpfe der Maschine zur Darstellung von destillirtem Wasser benutzen; nur ist es nothwendig, dasselbe wegen seines faden Geschmackes in einem passenden Gefäss mit Luft zu schütteln, auch soll ein Zusatz einer Lösung von saurem kohlensauren Kalk in kohlensäurehaltendem Wasser ($^1/_{1000}$ etwa) zweckmässig sein [3]).

Bei der Verwendung des Wassers für häusliche Zwecke ist das Ver-

[1]) Journ. of chem. Soc. [2.] Vol. I, p. 62; Chem. Centralbl. 1863, S. 506. — [2]) Quart. Journ. of chem. Soc. Vol. XV, p. 468; Chem. Centralbl. 1863, S. 502. — [3]) Vergl. Dingler's polyt. Journ. Bd. XC, S. 248; Bd. CXXIII, S. 76; Polyt. Centralbl. 1854, S. 229; 1855, S. 618.

In der nachstehenden Tabelle ist die Menge der festen Substanzen in 100000 Theilen Wasser angegeben (also Milligrm. Salze in 100 Grm. Wasser); die Menge der Gase in Cubikcentimeter in 1 Liter Wasser.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.
Kohlensaurer Kalk . .	21,1	10,8	18,4	15,4	18,3	32,4	49,0	39,5	9,3	36,5	0,1	6,8	2,7	18,0	28,0	5,0	15,6	—	—	13,9
Kohlens. Magnesia . .	12,9	18,0	5,8	5,9	5,9	26,0	36,4	33,0	2,3	9,0	0,04	1,4	5,1	—	—	2,1	3,3	0,6	Spur	0,9
Kohlens. Kali	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,9	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlens. Natron . . .	—	—	—	—	—	—	74,6	14,7	14,2	—	6,4	—	—	—	—	12,3	9,4	—	—	—
Schwefels. Kalk . . .	—	0,3	0,2	0,3	0,2	3,1	—	—	5,1	25,8	—	—	Spur	—	17,0	—	—	1,9	1,5	3,5
Schwefels. Magnesia .	5,1	1,6	0,9	1,7	1,6	—	—	—	—	—	—	—	—	3,1	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kali . . .	—	—	—	—	—	3,1	15,0	—	—	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—	—	1,1
Schwefels. Natron . .	0,7	1,8	0,3	0,3	0,7	—	27,1	24,0	—	—	—	—	9,1	—	—	18,8	20,5	—	—	0,3
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,3	—	—	—	—	20,0	—	—	—	—	—
Chlormagnesium . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	20,2	—	—	—	—		—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	1,2	—	—	—	1,3	7,4	16,9	—	—	2,9	1,1	—	—	12,0	—	—	0,4	0,4	—
Chlornatrium	4,2	—	0,2	0,3	0,6	8,2	—	2,1	10,7	—		—	5,5	0,3		15,0	8,6	1,6	1,3	2,0
Salpeters. Erdalkalien	—	—	—	—	—	—	—	—	—	27,7	—	—	—	—	20,0	—	—	—	—	—
Salpeters. Alkalien . .	—	—	0,04	0,15	0,2	0,1	—	—	2,3		—	—	—	—	3,0	—	—	—	Spur	—
Kiesels. Alkalien . .	—	2,3	—	—	—	—	—	—	1,4	—	—	—	—	—	—	—	—	0,9	—	—
Kieselsäure	1,4	—	0,6	0,5	0,6	0,9	0,3	2,4	—	1,7	0,1	0,6	3,6	0,2	—	0,7	0,3	0,6	1,4	—
Thonerde	0,4	0,6	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	0,4	—	—	0,1
Eisenoxyd			Spur	0,01	0,03	0,03	—	—	—	0,1	0,1	—	—	—	—	Spur	0,4	—	—	
Organische Substanz .	Spur	0,7	—	—	—	—	2,4	2,4	—	1,9	0,2	0,2	0,4	—	—	—	4,1	1,6	1,3	1,3
	45,9	36,3	26,5	24,4	28,3	75,2	212,2	135,1	45,3	124,2	10,0	14,3	26,7	21,6	100,0	54,0	68,6	7,6	6,0	23,1
Kohlensäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,5	65,0	—	57,0	—	—	Spur	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	3,6	2,4	—	7,0	—	—	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,0	4,0	—	14,5	—	—	—	—	—
												18,1	71,4		78,5					

	21.	22.	23.	24.	25.	26.	27.	28.	29.	30.	31.	32.	33.	34.	35.	36.	37.	38.	39.	40.
Kohlensaurer Kalk . .	0,3	25,6	26,9	13,7	5,5	11,1	14,5	10,0	Spur	21,5	4,7[1]	39,9	31,9	2,4	23,5	43,4	51,5	26,8[2]	51,3[3]	10,7
Kohlens. Magnesia . .	0,9	0,7	0,4	5,3	4,9	1,5	2,1	4,9	Spur	19,9	3,2	3,1	0,6	0,2	3,8	1,8	23,1	1,9	6,1	2,3
Kohlens. Kali	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9,0	Spur	—	2,2	4,3	14,0	—	—	—
Kohlens. Natron . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	25,8	1,7	—	—	5,0	2,8	—	—	—	—
Schwefels. Kalk . . .	1,8	0,1	—	4,3	6,3	4,6	3,3	15,7	3,3	21,9	—	25,0	8,3	1,4	9,3	10,6	—	0,9	8,8	0,06
Schwefels. Magnesia .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	13,8	—	—	4,2	3,5	0,0	7,5	—
Schwefels. Kali . . .	0,6	0,8	0,5	3,9	4,7	1,6	1,8	1,0	—	9,6	19,5	—	7,3	—	—	—	—	0,0	7,5	—
Schwefels. Natron . .	0,1	—	1,0	—	6,9	2,1	1,4	—	0,7	15,4	12,5	—	5,7	—	—	—	57,8	—	—	—
Chlorcalcium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Chlormagnesium . .	—	—	—	3,7	—	—	—	—	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	2,6	7,5	0,5
Chlorkalium	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,1	72,1	—
Chlornatrium	1,3	1,2	1,0	89,7	25,4	2,5	2,5	5,0	1,3	16,4	28,7	62,5	21,7	6,4	20,8	34,2	92,7		—	1,8
Salpeters. Erdalkalien	—	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	18,9	—	—	0,9	—	—	—	—	—
Salpeters. Alkalien . .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	5,5	—	—	—	15,9	—	—	—	—
Kiesels. Alkalien . . .	—	—	0,9	—	—	—	—	—	1,9	—	—	1,0	1,7	1,7	3,1	0,9	5,6	—	—	0,06
Kieselsäure	1,4	1,6	1,0	1,3	0,4	0,7	0,9	1,0	—	0,3	1,3	2,1	2,3	0,3	0,5	0,9	8,4	1,8	3,1	1,1
Thonerde	1,3	—	0,4	0,3	Spur	Spur	0,7	Spur	—	—	—	0,9	1,0	—	0,3	2,3	1,3	—	—	0,1
Eisenoxyd		—	—	—		—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—	—	—	
Organische Substanz .	2,5	—	1,0	7,0	2,8	4,0	5,9	3,7	—	5,9	1,2	—	—	—	—	—	—	0,0	6,0	3,8
	10,3	41,9	33,2	129,2	57,0	28,2	33,0	41,4	8,0	111,0	97,0	169,7	94,4	12,4	69,5	121,3	258,1	39,2	170,0	20,5
Kohlensäure	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	30,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

1) Daneben 0,05 basisch-phosphorsauren Kalk, und 0,4 phosphorsaures Natron. — 2) Auch 0,7. —
3) 3,9 basisch-phosphorsauren Kalk.

	41.	42.	43.	44.	45.	46.	47.	48.	49.	50.	51.	52.	53.	54.	55.	56.	57.	58.	59.	60.
Kohlensaurer Kalk	23,3	13,1	8,6	2,1	13,1	12,8	13,6	9,5	8,5	8,7	7,0	8,4	13,7	4,5	3,2	16,6	9,2	12,0	16,0	30,1
Kohlens. Magnesia	1,2	2,1	1,5	7,6	1,3	1,3	0,5	0,6	4,3	0,3	0,4	1,5	2,7	0,9	0,5	0,3	3,9	4,2	4,9	12,0
Kohlens. Kali	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlens. Natron	5,9	—	—	11,9	10,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kalk	3,3	5,9	5,1	3,0	6,1	1,5	1,5	2,4	3,2	2,0	0,7	0,3	1,2	2,0	1,2	2,7	2,0	3,9	4,0	2,2
Schwefels. Magnesia	—	—	—	—	—	0,4	—	1,8	2,6	0,6		1,3	0,4	0,2	0,1	—				1,8
Schwefels. Kali	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	0,5	1,0	2,7	3,0	—
Schwefels. Natron	—	—	—	—	—	0,2	1,3	0,2	—	—	—		—	—	—	—				—
Chlorcalcium	—	—	—	3,9	7,0	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—				—
Chlormagnesium	—	—	—	2,2	2,3	—	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—	—	1,0	2,5	3,2	—
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		—	—	—	—	—				—
Chlornatrium	17,2	2,7	2,1	—	—	0,2	0,2	1,4	0,6	1,8	—	—	1,5	1,0	0,9	1,2				2,0
Salpeters. Erdalkalien	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5	—	—	—	—
Salpeters. Alkalien	—	3,0	1,3	—	—	—	0,4	—	Spur	—	—	—	—	—	—	0,9	—	—	—	—
Kiesels. Alkalien	2,0	—	—	—	—	—	—	—	—	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kieselsäure	—	1,0	0,8	1,4	6,0	0,2	2,1	0,9	—	0,2	0,5	0,5	2,0	1,0	0,3	2,4				3,0
Thonerde	0,4	—	—	1,4	3,8	—	0,2	—	4,8	—	0,1	0,2	0,5	0,2	0,2	0,3	0,8	1,4	2,4	—
Eisenoxyd		—	—			Spur	0,6	0,3		0,1										—
Organische Substanz	—	3,2	5,4	—	—	0,3	—	—	4,8	—	unbe	stmt.	Spur	Spur	Spur	—	—	—	—	Spur
	53,4	31,0	24,8	33,5	50,5	17,0	23,1	17,1	28,9	15,9	12,7	12,4	22,0	10,4	6,5	25,4	24,0	33,1	43,2	51,1
Kohlensäure	—	—	—	—	—	—	7,6	—	—	—	—	—	—	—	—	16,2	13,0	14,0	13,0	13,0
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—	7,4	—	—	—	—	—	—	—	—	3,9	3,0	3,0	3,0	
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	15,9	—	—	—	—	—	—	—	—	12,0				
							30,9									32,1	16,0	17,0	16,0	

	61.	62.	63.	64.	65.	66.	67.	68.	69.	70.[1]	71.	72.	73.	74.	75.	76.	77.	78.	79.	80.
Kohlensaurer Kalk . .	13,8	7,2	7,9	10,0	6,4	4,8	19,1	9,80	6,5	0,28	3,1	26,0	16,8	15,6	14,2	13,2	12,8	11,5	20,5	15,2
Kohlens. Magnesia . .	7,5	0,7	0,5	—	0,3	0,6	0,2	2,1	0,9	0,90	—	2,8	1,8	1,7	1,6	1,5	2,0	—	—	
Kohlens. Kali	—	—	—	—	0,7	—	—	—	—	0,25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kohlens. Natron . . .	—	—	—	—	0,6	1,4	—	—	—	0,65	—	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kalk . . .	9,0	2,6	4,6	0,6	—	—	—	0,4	—	—	7,7	0,3	4,4	4,7	6,8	8,0	4,3	4,5	2,8	7,5
Schwefels. Magnesia .	9,0	3,1	0,6	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,8	
Schwefels. Kali . . .	—	—	—	—	—	—	—	0,6	0,6	—	—	—	0,2	0,9	0,7	—	1,3	—	1,9	—
Schwefels. Natron . .	—	—	0,7	—	0,5	0,3	0,5	0,7	0,6	—	29,5	1,4	—	0,3	—	—	—	—	0,2	—
Chlorcalcium	—	0,9	Spur	—	—	—	—	0,1	—	—	—	0,1	—	—	—	—	—	6,2	—	—
Chlormagnesium . .	—	—	—	—	—	—	0,05	—	—	—	39,7	—	—	—	—	—	—	—	—	25,0
Chlorkalium	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	7,6	4,7	0,9	—	—	0,8	—	0,3	—	Spur
Chlornatrium	11,3	0,3	Spur	—	0,3	0,5	0,2	—	0,1	—	206,7	14,9	1,5	2,0	2,7	2,1	2,8	3,6	4,4	52,5
Salpeters. Erdalkalien	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Salpeters. Alkalien . .	—	—	0,8	—	—	—	0,8	—	0,3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Kiesels. Alkalien . .	—	—	—	—	—	0,4	—	—	—	—	0,1	0,1	0,4	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	—	—
Kieselsäure	2,7	0,1	2,4	Spur	4,0	4,0	1,6	0,3		0,14	0,3	2,3	0,9	0,6	1,4	1,0	1,5	0,2	1,1	5,0[2]
Thonerde	—	—	—	—	—	1,2	0,5	—	1,3	—	0,07	1,25	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd	—	0,3	—	—	0,6			—	—	0,01		—	0,1	1,0	1,1	0,4	1,2	Spur	Spur	—
Organische Substanz .	*	0,6	Spur	—	—	—	—	—	—	1,56	9,8	3,8	3,3	4,4	3,9	3,4	3,7	10,0	5,8	—
	59,0	15,9	17,5	10,6	13,5	13,4	33,0	14,0	11,4	3,80	304,6	58,6	30,4	32,0	32,5	30,4	29,6	36,4	39,6	105,3
Kohlensäure	—	—	8,4	—	17,0	1,8	17,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff	—	—	8,0	—	7,9	20,2	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Stickstoff	—	—	18,4	—	15,7		18,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
			34,8		40,6	22,0	45,5													

*) Merkbare Menge. — 1) Die Basen sind hier nicht als Salze berechnet; sie sind verbunden mit 0,07 Chlor, 0,03 Schwefelsäure und 1,05 Kohlensäure. — 2) Kieselsäure zuerst mit organischer Substanz.

1. Bopserbrunnen in Stuttgart (Klett u. van Groningen). — 2. Wasser aus einem Brunnen in einem Kalksteinbruche bei Weimar (Reichardt). — 3. 4. u. 5. Quellen welche in Augsburg die Röhrenbrunnen speisen (Röthe). — 6. Brunnen im Stadtgraben am Klinkerthore in Augsburg (Röthe). — 7. Brunnen an der Handelsakademie und 8. auf der Schottenbastei in Wien (Letzko u. Weiner). 9. Wasserheilanstalt Marienberg bei Boppard a. Rhein (Vlaanderen). — 10. u. 11. Artesischer Brunnen in Wien (Ragsky). — 12. Artesischer Brunnen von St. Grenelle (548 Meter tief) in Paris (Payen). — 13. Artesischer Brunnen von St. Ouen (65 Meter tief) (Henry). — 14. Wasserleitung in Grenoble (Gueymard). — 15. Brunnen im Jardin des plantes Lyon (Bineau). — 16. Brunnen in der Münze in London (426′ tief) (Brande). — 17. Brunnenwasser von Wolverton (Giles). — 18. 19. u. 20. Quellen aus dem Hindhead-District, Grünsandformation; 21. von Farnham, Grünsandformation. — 22. Von Watford, Kalkformation. — 23. Von Gravesend, Kalkformation (Graham, Miller u. Hofmann). — 24. Artesischer Brunnen (1280′ tief) in Southampton (Robson). — 25. Wasser der Hampstead-Water-Works; 26. der New-River-Water-Company; 27. der East-London-Water-Company; 28. der Kent-Water-Company; diese vier nicht aus der Themse (Graham, Miller u. Hofmann). — 29. Quelle der Kaltwasser-Heilanstalt Ben-Rhydding in Yorkshire (Muspratt). — 30. Quelle von Clapham bei London (Noad). — 31. Artesischer Brunnen auf Trafalgar-Square (400′ tief) in London (Abel u. Rowney). — 32. Brunnenwasser von Vlissingen; 33. von Leyden; 34. von Amerongen; 35. von Haag; 36. von Zwolte u. 37. von Leeuwarden in Holland (Gunning). — 38. u. 39. Brunnenwasser in Kopenhagen, 38. das Minimum, 39. das Maximum angebend (Johnstrug). — 40. Trinkwasser von Amsterdam; 41. aus der Marienquelle von Utrecht (v. Baumhauer). — 42. Wasser vom Schloss Haga; 43. von Guidsberg bei Stockholm (Bahr). — 44. u. 45. Brunnenwasser von Hartford, Connecticut, Nordamerika. — 46. Rhein bei Basel im Herbst (Pagenstecher); 47. bei Strassburg (Deville); 48. bei Bonn bei sehr niedrigem Wasserstande (Bischof); 49. bei Emmerich (Müller); 50. bei Arnheim (Gunning). — 51. Elbe bei Hamburg. — 52. Donau bei Wien (Bischof). — 53. 54 u. 55. Maas bei Hocht, bei Pierre-bleu und bei Arendonck (Chandelon). — Seinewasser: 56. oberhalb Paris bei Bercy (Deville), und dann dem Laufe des Flusses nach; 57. am Port d'Ivry; 58. am Port Nôtre-Dame; 59. an der Pompe de Chaillot (Boutron-Charlard u. Henry). — 60. Wasser der Marne; 61. des Canals bei Paris (Henry u. Boutron). — 62. Genfersee (Tingry). — 63. Rhone bei Genf (Deville); 64. bei Lyon (Boussingault). — 65. Wasser der Garonne bei Toulouse; 66. der Loire bei Orleans; 67. der Doubs bei Rivotte (Deville). — 68. Zürichersee (Moldenhauer). — 69. Spree bei Berlin (Bauer). — 70. Starenbergersee (Mendos). — 71. Wasser aus dem Y u. 72. von der Kaisergracht in Amsterdam (v. Baumhauer). — 73 bis 79. Themsewasser: 73. bei Dillon; 74. bei Kew; 75. bei Barnes; 76. bei Redhouse Battersea; 77. bei Lambeth; 78. bei Londonbridge (Graham, Hofmann u. Miller); 79. bei Greenwich (Bennett). — 80. Wasser des Jordans (Boutron-Charlard. Henry).

halten desselben gegen das Material der Röhrenleitung [1]) noch kurz zu erwähnen; man hat solche Röhrenleitungen von Thon, Asphalt, Eisen und Blei. Das Blei zeigt das eigenthümliche Verhalten, dass es sich in reinem destillirten Wasser ausserordentlich leicht oxydirt, wodurch das Wasser dann bleihaltig wird; in hartem Wasser bleibt das Blei meistens Monate lang vollkommen glänzend und nimmt kein Blei auf (s. unter Blei 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 24). Es scheint, dass die Gegenwart von organischen Stoffen und von Ammoniak die Oxydation des Bleies besonders begünstigt. Medlock nimmt an, dass besonders salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak, welches sich leicht aus den organischen Bestandtheilen des Wassers bildet, die Oxydation und Lösung des Bleies veranlassen. Faraday giebt an, dass kohlensaurer Kalk das Bleioxyd ausfälle. Schwarz [2]) hat vorgeschlagen die Bleiröhren zuerst durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff oder durch Sieden in

[1]) Vergl. Bolley's Chem. Technol. Bd. I, S. 79. — [2]) Dingl. Polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 351; Bd. CLXXI, S. 77.

Schwefelleberlösung (10 bis 15 Minuten) mit einem Ueberzug von Schwefelblei zu überziehen, wonach dann auch ganz reines Wasser nicht mehr oxydirend darauf einwirkt. Eisenröhren müssen durch passende Ueberzüge von Theer oder Asphalt gegen Rost geschützt sein, weil sie sonst durch Rostbildungen sich leicht verstopfen. Asphaltröhren sind in sanitätspolizeilicher Hinsicht untadelhaft, über ihre Haltbarkeit liegen wenig Erfahrungen vor. Röhren von hinreichend stark gebranntem Steinzeug mit Kochsalzglasur geben eine passende Röhrenleitung, nur dürfen sie nicht dem Frost ausgesetzt sein. Zinnröhren wären zweckmässig, sind aber zu theuer. *Fe.*

Wasser, oxydirtes oder **oxygenirtes**, syn. **Wasserstoffhyperoxyd.**

Wasserbad, Balneum mariae, s. unter **Bäder** (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 611).

Wasserbadtrichter, s. unter **Filtriren** (Bd. III, S. 122) und unter **Trichter** (Bd. VIII. S. 1025).

Wasserbase, ein alter Name für Wasserstoff als der Basis des Wassers.

Wasserblei, syn. für das natürliche Molybdänbisulfid den Molybdänglanz (s. Bd. V, S. 357) und früher auch für Molybdänmetall.

Wasserbleiocher, syn. **Molybdänocher.**

Wasserbleisilber, syn. **Tellurwismuth.**

Wassercalorimeter, s. unter **Calorimeter** (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 688).

Wasserchrysolith, syn. **Moldawit.**

Wasserdiamanten wurden durchsichtige und farblose Geschiebe des Quarz (oder Bergkrystall) genannt, wie solche im Rhein und in der Donau vorkommen. *K.*

Wasserdicht. Das Wasserdichtmachen von Zeugen besteht entweder darin, dass man sie mit einem für das Wasser undurchdringlichen Ueberzuge versieht, wodurch aber auch das Durchlassen von Luft in der Regel so gut wie aufgehoben wird, oder indem man die Stoffe so präparirt, dass die Oberfläche der Faser vom Wasser nicht benetzt wird, wobei das Zeug für Luft und Dämpfe durchlässig bleibt.

Zu der ersten Art gehören die gesammten Fabrikate der Wachstuchfabrikation, die sogenannten Wachstuche und Wachstaffete, dann die mit Kautschuk belegten Zeuge, früher nach Macintosh, deren ersten Verfertiger, benannt (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 846 u. 849), und die mit geschwefeltem Kautschuk überzogenen Stoffe.

In neuerer Zeit haben namentlich die mit Asphaltfirniss getränkten groben Leinen [1]) viel Anwendung als Decken für Wagen u. s. w. gefunden, wozu bald mehr oder weniger Leinöl [2]), Kautschuk [3]), Wachs [4]),

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 66. — [2]) Destibeaux, Polyt. Centralbl. 1857, S. 352. — [3]) Gagin, Polyt. Centralbl. 1860, S. 1004. — Wright, Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 456. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CVIII, S. 466. —

Colophon [1]) und andere Harze [2]) zuzufügen angerathen wird. Auch Watte [3]) hat man mit solchen Mischungen überzogen und durchtränkt, ferner Filz [4]) und Pappe zu leichten Dachbedeckungen. Auch hat man harzhaltige Mischungen mit Haaren, gehackter Baumwolle und Flachs zusammengearbeitet und in Platten geformt [5]). In neuester Zeit ist das sogenannte Kamptulicon [6]), eine Mischung aus Korkabfällen mit Kautschuk und Guttapercha viel angewandt.

Metallseifen [7]) in Leinöl gelöst oder z. Th. in Terpentinöl dem etwas Kautschuk zugesetzt ist vertheilt, geben ebenfalls Mischungen, welche das Zeug, welches damit bestrichen und getränkt wird, wasserdicht machen. Alle diese Zubereitungen machen das Zeug aber fast undurchdringlich für Luft, was sehr lästig wird, wenn es zu Kleidungsstücken verwandt wird, weil es die Ausdünstung des Körpers verhindert. Bessemer [8]) hat das zum Weben zu benutzende Garn mit Harzlösungen zu tränken vorgeschlagen, ein Verfahren was die Weberei viel zu sehr erschwert, als dass es grössere Anwendung finden könnte.

Man hat daher sich ein Verfahren zum Muster genommen, welches in der Papierfabrikation zum Leimen des Papiers dient, um die Zeuge für Wasser undurchdringlich zu machen, wobei sie der Luft unbehinderten Durchgang gestatten, indem nur die Faser mit einem nicht benetzbaren sehr dünnen Ueberzug versehen wird, ohne dass das Gewebe selbst dadurch verdichtet und seine Poren verstopft werden. Daher kann man auch unter stärkerem Druck das Wasser durch so präparirte Gefässe hindurch drücken.

Es ist eine grosse Zahl von Vorschriften zu dem Zweck gegeben worden, welche zum grossen Theil ihrem Wesen nach identisch sind. Eine der zuerst bekannt gewordenen rührt von Fehling [9]) her. Man löst 5 Loth Alaun in 2 Pfd. weichem Wasser, giesst eine Lösung von 1 Loth Bleizucker in 1 Pfd. Regenwasser hinzu, lässt das gebildete schwefelsaure Blei absitzen, giesst die essigsaure und schwefelsaure Thonerde enthaltende Lösung (s. Alaunbeize 2. Aufl. Bd. I, S. 401) klar ab und fügt 2 Loth Leim, $^1/_2$ Loth Gummi, 1 Loth Hausenblase, jedes in ein Pfd. Wasser gelöst hinzu. Der Stoff wird bei 80° C. 10 Minuten lang eingetaucht erhalten, dann fügt man die Lösung von 1 Loth venetianer Seife in 4 Loth Terpentinöl mit $^1/_2$ Pfd. Wasser verdünnt hinzu, erhält sie bei 80° C. und lässt das Zeug unter fleissigem Wenden und Kneten, damit es gleichmässig durchdrungen werde, $^1/_2$ Stunde darin, dann wird es gespült und getrocknet.

Thieux [10]) benutzt nur eine Lösung von essigsaurer Thonerde erwärmt und knetet das Zeug in der warmen Lösung etwa 4 Stunden lang, fringt es dann aus und trocknet es. Das auf der Faser sich absetzende basische Thonerdesalz [11]) widersteht der Benetzung mit Wasser. Dies

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCII, S. 159. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCI, S. 159; Bd. CI, S. 403; Bd. CXXXIII, S. 315. — [3]) Clarke, Dingl. polyt. Journ. Bd. XCI, S. 127. — [4]) Filz und Wolle ist zum Tränken mit Theer u. dergl. wenig geeignet, weil es entweder nicht vollständig davon durchdrungen, oder wenn der Theer heiss genug ist, durch die Wärme spröde und brüchig wird. — [5]) Sautelet, Polyt. Centralbl. 1856, S. 1214, u. Fanshawe, ebendas. 1860, S. 142; auch Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVIII, S. 126. — [6]) Prakt. Mech. Journ. 1862, p. 115; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVII, S. 238. — [7]) Jennings, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 468. — Leiden, ebendas. Bd. LXXXIX, S. 466. — [8]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 315. — [9]) Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXIV, S. 315. — [10]) Jacquelin u. Balard, ebendas. Bd. CXL, S. 367. — [11]) W. Crum, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 158.

Verfahren soll übrigens weit früher von Anderen, Mouston, Monier auch Schmidt[1]) ausgeübt worden sein. Eichthal[2]), Sodeur[3]), haben ähnliche Vorschriften veröffentlicht. Wagner[4]) stellt essigsaure Thonerde durch Auflösung von frisch gefällter Thonerde in Holzessig dar, tränkt die Gewebe mit der Lösung, gerbt die Gewebe mit Oelsäure, entzieht den Ueberschuss der letzteren durch verdünnte Sodalösung. Essigsaures Eisenoxyd verhält sich wie das Thonerdesalz, ebenso essigsaures Chromoxyd. Die Anwendung von ölsaurem Natron gab kein genügendes Resultat, indem der Niederschlag nur pulverförmig auf dem Zeuge haftete. Es hätte nach Sorel's [5]) Vorschlag noch ein Plätten der Gewebe mit heissem Eisen erfolgen müssen um die pulverförmige Seife zu fixiren.

Mein [6]) hat angerathen, um die Schafe vor Feuchtigkeit zu schützen, sie zuerst in eine Alaunlösung zu tauchen und dieselbe in das Vliess einzureiben, trocknen zu lassen und dann ebenso mit einer Lösung von grüner Seife zu behandeln!

Stenhouse [7]) tränkt die Gewebe in der Wärme mit Paraffin. *V.*

Wasserdosten, Wasserhanf, s. **Eupatorium cannabinum** 2. Aufl. Bd. II, 3 S. 953.

Wassereisen, Siderum, Hydrosiderum, nannte Meyer phosphorhaltendes Eisen, ehe er seine Zusammensetzung erkannte (s. Bd. VII, S. 857).

Wassereisenkies, syn. **Wasserkies.** Bd. VIII, S. 340.

Wasserfenchel. Der Samen von *Phellandrium aquaticum* (*Oenanthe Phellandrium*) enthält Phellandrin (Bd. VI, S. 183) und nach Berthold in 100 Thln. $1^1/_2$ Thl. ätherisches und 5 Thle. fettes Oel. Remmler erhielt nur 0,8 Proc., Barthels 0,6 Proc. ätherisches Oel. Dieses Oel ist nach Frickhinger dünnflüssig, bräunlichgelb, es schmeckt brennend gewürzhaft, und hat den starken eigenthümlichen Geruch des Samens; sein specifisches Gewicht ist 0,852 bei 15° C.; es erhitzt sich stark mit Jod.

Wasserglas, Lösliches kieselsaures Alkali, *Verre fusible de Fuchs, Silicate de potasse vitreux.* Gelegentlich einer Untersuchung des Lazuliths[8]) entdeckte Fuchs im Jahre 1818 das Wasserglas. Er übergoss reine gut ausgetrocknete Kieselsäure mit wenig Kalilauge. Die Kieselsäure absorbirte das Kali sehr rasch und bildete mit ihm eine glasähnliche fest den Wandungen des Gefässes anhaftende Masse. Er kannte dazumal die Bedingungen zur jedesmaligen Bildung dieses Productes noch nicht, und erst im Jahre 1825[9]) gelang es ihm, eine sichere Darstellungsmethode ausfindig zu machen. Er wollte sich nämlich eine

[1]) Habich, ebendas. Bd. CXL, S. 367. — [2]) Bayerisches Kunst- u. Gewerbeblatt 1850, S. 534. — [3]) Ebendas. 1856, S. 685; auch Murinam u. Krakowizer, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 79; auch Townend, ebendas. Bd. XCIII, S. 319, u. Menotti, ebend. Bd. CXXI, S. 395. — [4]) Jahresber. d. chem. Technol. 1856, S. 371. — [5]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 211. — [6]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 320. — [7]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVII, S. 72. — [8]) Schweigger, Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. IV, S. 373; Gesammelte Schriften v. Fuchs, München 1856, S. 40, Note. — [9]) Fuchs, Kästn. Archiv f. Naturw. Bd. V, S. 385; Dingl. polyt. Journ. Bd. XVII, S. 465. — Fuchs, Gesammelt. Schrift. S. 80.

mit Kieselsäure gesättigte Kalilösung verschaffen und trug deshalb in die Lauge so viel als möglich reine Kieselsäure ein. Beim Abdampfen der Lösung bildete sich auf der Oberfläche eine Haut, welche nicht zerfliesslich war und an der Luft glasähnlich wurde. Ward in die so erhaltene concentrirte Lösung irgend ein Gegenstand getaucht, so erhielt derselbe einen glasartigen sehr fest haftenden und an der Luft völlig zu einer spröden Masse austrocknenden Ueberzug. Nach der vor Fuchs herrschenden Ansicht existirten nur zwei Verbindungen der Kieselsäure mit den Alkalien; die eine mit überschüssigem Alkali „Kieselfeuchtigkeit“ war in Wasser löslich und an der Luft zerfliesslich; die andere mit überschüssiger Kieselsäure das gewöhnliche Glas war luftbeständig und unlöslich in Wasser. Das Fuchs'sche Alkalisilicat wich nun von diesen beiden Arten in seinen Eigenschaften völlig ab, es war luftbeständig und doch in Wasser löslich. Fuchs nannte die neue so verschiedene Verbindung Wasserglas, welchen Namen sie heute noch führt. — Die Bedeutung des Wasserglases für viele technische Zwecke wurde bald nach seiner Entdeckung von Fuchs erkannt, allein erst der neuesten Zeit war die gesteigerte Verwendung desselben vorbehalten.

Das Wasserglas wird in ähnlicher Weise wie mit Kali auch mit Natron dargestellt, und man unterscheidet hiernach Kali- oder Natronwasserglas. Im Handel gesellt sich zu beiden noch das Doppelwasserglas, eine Mischung von Kali- und Natronwasserglas sowie das Fixirungswasserglas, gewöhnliches Kaliwasserglas mit zugesetzter Natronkieselfeuchtigkeit[1]).

Die Verhältnisse der Rohmaterialien, welche zur Darstellung der verschiedenen Wasserglassorten dienen, sind nach Fuchs[2]) die folgenden. Zu Kaliwasserglas werden 15 Thle. Quarzpulver oder reiner Quarzsand, 10 Thle. gut gereinigte Pottasche und 1 Thl. Holzkohlenpulver genommen; für Natronwasserglas $22^1/_2$ Thle. Quarz, $11^1/_2$ Thle. wasserfreies kohlensaures Natron und 3 Thle. Holzkohlenpulver. Das Doppelwasserglas[3]) erhält man durch Zusammenschmelzen von 50 Quarz, 14 gereinigter Pottasche, 11 wasserfreiem kohlensauren Natron und 3 Holzkohlenpulver. Die Materialien werden gut gemischt und in Glashäfen im Glasofen geschmolzen. Nach 5 bis 6 Stunden fliesst die Masse ohne Schäumen; sie wird dann ausgeschöpft. Natronwasserglas und Doppelwasserglas schmelzen viel leichter als Kaliwasserglas; die Einwirkuung der Hitze kann deshalb bei Darstellung der ersteren Sorten eine kürzere sein. Zu technischen Zwecken bedarf man nur der Lösung und sie ist auch die Hauptform in welcher das Wasserglas im Handel vorkommt. Zur Bereitung wird die geschmolzene Masse eines Satzes gepulvert, in etwa 5 Theilen siedendes Wasser allmälig eingetragen und in einem eisernen Kessel unter Ersatz des verdampfenden Wassers 3 bis 4 Stunden im Sieden erhalten. Nach dieser Zeit hat sich die Masse bis auf einen gewissen Absatz gelöst. Es wird noch fortgekocht bis eine zähe fadenziehende Haut auf der Oberfläche erscheint. Die Concentra-

[1]) Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1861, S. 440; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 44. — [2]) Fuchs, Gesammelte Schrift. S. 261; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 365. — [3]) Die Vorschrift zur Bereitung von Doppelwasserglas wurde zuerst von Döbereiner gegeben (Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. XV, S. 243).

tion der Lösung ist dann erreicht; sie hat ein specifisches Gewicht von 1,24 bis 1,25; in dieser Concentration ist sie noch ziemlich dünnflüssig und dient den meisten Anwendungen. Gewöhnlich enthält das Wasserglas etwas freies Schwefelalkali; man zerstört dasselbe gegen Ende des Kochens durch Zusatz von Kupferoxyd oder Kupferhammerschlag. Die geringe Menge hierbei freigewordenen Alkalis schadet der technischen Verwendung des Wasserglases nicht. Will man jedoch ganz gesättigte Wasserglaslösung haben, so muss man sie mit frisch gefällter Kieselsäure so lange kochen, als sie noch davon auflöst[1]). Nach dem Absetzen giesst man die klare Lösung von dem Bodensatze. Fuchs schlägt auch vor, dass zur besseren Versendung man die Lösung bis zu einem Teige eindampfen und in verzinnten Eisenblechkapseln versenden soll. Ausserdem wird aber auch das Wasserglas im festen Zustande durch Weingeist abgeschieden, und zwar sehr rein und in völlig mit Kieselsäure gesättigtem Zustande. $^1/_4$ Volumen Weingeist genügt bei concentrirter Lösung. Der anfänglich voluminöse Niederschlag zieht sich stark zusammen und legt sich am Boden des Gefässes an. Uebrigens ist Natronwasserglas durch Weingeist schwieriger[2]) fällbar als Kaliwasserglas, und ist die Lösung nicht vollständig mit Kieselsäure gesättigt, so bewirkt Weingeist in ersterem gar keine Fällung. In Wasser ist das durch Eindampfen und das durch Fällen mit Weingeist dargestellte feste Wasserglas wieder leicht löslich.

Das Doppelwasserglas kann für technische Zwecke sehr leicht dadurch erhalten werden, dass man zu 3 Vol. Kaliwasserglaslösung 2 Vol. Natronwasserglaslösung setzt.

Das Fixirungswasserglas ist gewöhnlich mit Kieselsäure vollkommen gesättigte Kaliwasserglaslösung, welcher auf 4 bis 5 Vol. etwa 1 Vol. einer concentrirten Lösung von Natronkieselfeuchtigkeit zugesetzt ist. Das letztere Product erhält man durch Zusammenschmelzen von 3 Thln. reinem wasserfreien kohlensauren Natron mit 2 Thln. Quarzpulver. Die rasche Zersetzung des gewöhnlichen Wasserglases wird durch das vorherrschende Alkali der Natronkieselfeuchtigkeit verhindert und die anfangs trübe und opalisirende Wasserglaslösung dadurch wieder klar und viel dünnflüssiger. Für viele Zwecke besitzt dann die Lösung einen erhöhten Werth.

Buchner[3]) gab zur Bereitung des Natronwasserglases eine sehr billige und einfache Methode an; sie stützt sich auf die Gehlen'sche Erfahrung, durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Natron, Kieselsäure und Kohle ein Natronsilicat zu erhalten. Wenn angenommen wird, das Wasserglas sei ein dreifaches Silicat der Kieselsäure SiO_3 so würde das Verhältniss der zu seiner Bereitung anzuwendenden Materialien in runden Zahlen sein: 100 Thle. Quarzpulver, 53 bis 55 Thle. entwässertes Glaubersalz und 18 bis 20 Thle. Kohle. Das Gemenge der Hitze ausgesetzt, schmilzt zu einer zähen teigartigen Masse zusammen[4]),

[1]) Nach Fuchs ist die frischgefällte Kieselsäure das beste Mittel um zu erkennen ob überhaupt ein Wasserglas mit Kieselsäure völlig gesättigt ist.

[2]) Nach Ordway (Sill. Amer. Journ. [2.] Vol. XXXII, p. 153 u. 337; Vol. XXXIII, p. 27) ist Natron- und Kaliwasserglas gleich leicht fällbar durch Weingeist.

[3]) Buchner, Dingl. plolyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 45.

[4]) Wird die Masse rasch geschmolzen, so wird nicht alle Kohle oxydirt, das Glas ist braun oder gelb, während es durch langsames Erhitzen mit der gleichen Menge Kohle dargestellt vollkommen farblos erhalten wird. *Fe.*

welche so lange unter Umrühren mit einer eisernen Stange der Schmelztemperatur ausgesetzt bleibt, bis keine schweflige Säure mehr entweicht. Uebrigens ist es nicht nothwendig, die letzten Spuren des Schwefels durch Erhitzen auszutreiben. Diese können zweckmässiger, wie Fuchs angeführt, durch Kupferdrehspäne oder Kupferoxyd entfernt werden. Man erkennt leicht die gelungene Wasserglasbildung, wenn man eine Probe in kochendem Wasser löst und die Lösung mit Chlorammonium fällt; es muss hierdurch ein dicker Niederschlag von Kieselsäurehydrat entstehen. Wäre die Kieselsäure $= Si\,O_2$ und das Wasserglas ein vierfaches Silicat $Na\,O\,.\,4\,Si\,O_2$, so wären die Verhältnisse der zur Darstellung anzuwendenden Rohmaterialien: 100 Thle. Quarzpulver, 60 Thle. entwässertes Glaubersalz und 20 Thle. Kohle.

Das Wasserglas wird nicht allein auf trockenem sondern auch auf nassem Wege im Grossen dargestellt. Kuhlmann in Lille [1]) bereitete es, indem er Aetzlauge unter sieben- bis achtfachem Atmosphärendruck auf gepulverten Feuerstein wirken lässt.

Liebig machte gleichfalls eine Methode zur Bereitung des Wasserglases [2]) auf nassem Wege bekannt, sie gründet sich auf die Verwendung der in mächtigen Lagern bei Oberohe in Hannover vorkommenden amorphen Kieselsäure [3]) (Infusorienerde, Kieselguhr). Die Methode ist in ihrer Ausführung äusserst einfach. Jeder, der die zur Bereitung dienenden Rohmaterialien und einen eisernen Kessel besitzt, kann seinen Bedarf an Wasserglas selbst darstellen.

Die Infusorienerde enthält nach Wicke [4]) 2,28 Proc. organische Substanz, es ist daher zweckmässig und zur Erzielung eines nicht gefärbten Präparates nothwendig, die Erde vor ihrer Verwendung zu glühen. Nach dem Glühen ist die Erde roth. Sie wird durch ein Sieb gegeben und die kleinen Knöllchen in derselben, welche der Einwirkung der Aetzlauge leicht widerstehen, zerrieben. So vorbereitet trägt man sie portionenweise in die siedende Kali- oder Natronlauge. Sie löst sich sehr leicht auf und es bleibt nur eine geringe Menge von Sand und ein Absatz von Thonerde, Eisen und Kalk ungelöst. Sind etwa drei Viertel der Kieselerde in die Lauge eingetragen, so verdickt sich durch Ausscheidung eines flockigen voluminösen Niederschlages die Masse. Sie wird mit Wasser verdünnt und der Rest der Kieselerde zugesetzt. Löst sich durch fortgesetztes Kochen nichts mehr auf, so trennt man vom Absatze und wäscht den Niederschlag aus. Die so erhaltene rohe Wasserglaslösung hat eine rothbraune Farbe und kann zu vielen technischen Zwecken dienen. Man erhält dieselbe Lösung direct, wenn man Infusorienerde mit Kalilauge zusammenstampft, einige Zeit der Wärme aussetzt und dann in Wasser löst. Will man die rohe Wasserglaslösung reinigen, so setzt man kalt Kalkwasser hinzu und erhitzt langsam zum Sieden. Es scheidet sich ein flockiger hellbrauner Niederschlag [5]) aus, der beim Sieden der concentrirten Flüssigkeit sich zu Kugeln zusammenballt und leicht durch Abseihen oder Abgiessen von

[1]) Liebig, Abendbl. d. Münchner Ztg. 1855, Nr. 1; man vgl. auch Ransome, Technologiste 1857, S. 357; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 289. — [2]) Libeig, Kunst- u. Gewerbebl. in Bayern 1857, S. 4; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 210. — [3]) Ehrenberg, Verhandlg. d. Berl. Akad. 1836 bis 1839 u. 1842 bis 1845. — [4]) Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 292. — [5]) Dieser Niederschlag besteht aus Kieselsäure, Kalk, Magnesia, Thonerde, Eisenoxyd, Kali oder Natron und Phosphorsäure.

der Lösung getrennt werden kann. Waschwasser und Lösung werden alsdann bis zur Syrupdicke eingedampft, welche beim Erkalten zu einer klaren, schwach gelblich gefärbten nicht schmierigen Gallerte erstarrt; an der Luft trocknet dieselbe ohne Zersetzung ein, löst sich leicht in kochendem, schwerer aber in kaltem Wasser auf.

Die Natronlauge zu 120 Thln. Infusorienerde erhält Liebig aus 74,5 Thln. roher calcinirter Soda, gelöst in der fünffachen Menge kochenden Wassers und ätzend gemacht durch 52,5 Thle. gebrannten zuvor mit Wasser zu einem dicken Brei gelöschten Kalk. Ehe die Erde eingetragen wird, muss die Lauge ein specifisches Gewicht von 1,5 haben. Zur Klärung der rohen Wasserglaslösung braucht man dann noch 3 Liter Kalkwasser. Man erhält aus den angegebenen Mengen 240 bis 245 Thle. Wasserglasgallerte, welche im Durchschnitt 52,8 Proc. trockenes Natronwasserglas enthält. Wird zu obiger Menge Natronlauge weniger als die angegebene Menge Kieselguhr zugesetzt, so erhält man ein stark alkalisches an der Luft zerfliessliches Wasserglas; wird mehr Kieselsäure zugesetzt, so erzeugt sich zwar eine kieselsäurereichere Gallerte, welche aber den Uebelstand hat, beim Stehen leicht Kieselsäure wieder abzuscheiden. Es ist ferner unzulässig, das Kalkwasser durch Kalkmilch zu ersetzen; in diesem Falle würde viel Kieselsäure unlöslich gemacht.

Bezüglich des Kaliwasserglases gab Liebig an, dass er bei Anwendung von 360 Grm. Infusorienerde und 1090 Grm. Kalilauge von 1,35 specif. Gewicht, ganz so wie bei der Darstellung des Natronwasserglases verfahren, 690 Grm. Kaliwasserglasgallerte erhielt, dieselbe zeigte einen Gehalt von 58,5 Proc. an trockenem Kaliwasserglas.

Das trockene Wasserglas ist amorph spröde, von muschlichem Bruche, glasähnlich und in reinem Zustande farblos. Lufttrocken enthält dasselbe bis zu 12 Proc. Wasser, welches ihm durch Erhitzen — wobei es sich erst aufbläht und dann schmilzt — entzogen werden kann. Ein an der Luft gut ausgetrocknetes Kaliwasserglas bestand nach Fuchs in 100 Thln. aus 62 Kieselerde, 26 Kali und 12 Wasser. Wasserfrei besteht es nach Forchhammer[1]) aus 28,43 Proc. Kali und 71,57 Proc. Kieselsäure; diese Zusammensetzung entspricht der Formel $3KO.8SiO_3$ (vielleicht richtiger $KO.3SiO_3$); der Theorie nach sollten 100 Thle. 28,1 Kali und 71,9 Kieselsäure enthalten. Das nach der Methode Liebigs dargestellte trockene Kaliwasserglas enthält im Mittel zweier Versuche 66,54 Proc. Kieselsäure und 33,46 Proc. Kali (entsprechend $KO.2SiO_3$); das trockene Natronwasserglas, ebenfalls im Mittel zweier Versuche 73,64 Proc. Kieselsäure und 25,82 Proc. Natron (entsprechend $NaO.2SiO_3$). In kaltem Wasser ist das Wasserglas äusserst schwer löslich, kochendes löst es hingegen vollständig auf. Die concentrirte Wasserglaslösung von 1,25 specif. Gewicht (= 28 Proc. Glasmasse enthaltend) ist etwas klebrig und gewöhnlich im geringem Maasse trüb und opalisirend; die trübe Beschaffenheit rührt von wenig ausgeschiedener Kieselsäure her und wird leicht aufgehoben durch einige Tropfen einer concentrirten Lösung von Natronkieselfeuchtigkeit. Die Lösung des Natron- und Doppelwasserglases ist bei gleichem specifischen Gewichte dünnflüssiger als die des Kaliwasserglases. — Durch ein geringes Volum Weingeist wird die concentrirte Lösung gefällt, und das Wasserglas nach Fuchs

[1]) Forchhammer, Pogg. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXV, S. 339.

rein abgeschieden. Nach Forchhammer entzieht jedoch der Weingeist schon beim Fällen Kali, und wird die ausgeschiedene Masse mit 30procentigem Alkohol so lange gewaschen, bis das Abfliessende nicht mehr alkalisch reagirt, so erhält man ein kieselsaures Salz [1]) von der Formel $KO.5\,SiO_3$ [2]). Durch Säuren, selbst durch Kohlensäure, wird unter gewöhnlichen Umständen sowohl das feste Wasserglas als auch die Wasserglaslösung zersetzt. Auf das feste Wasserglas wirken die verdünnteren Säuren energischer als die concentrirteren, die Kieselsäure scheidet sich hierbei pulverförmig aus. Wird Wasserglaslösung oder auch Wasserglas der Luft längere Zeit ausgesetzt, so wird es durch deren Kohlensäuregehalt zersetzt, die Lösung wird gallertartig, das feste Wasserglas bekommt weisse Streifen, braust mit Säuren stark auf und hinterlässt bei seinem Auflösen in Wasser einen bedeutenden Rückstand. Das Concentriren einer Wasserglaslösung darf deshalb, wenn das Wasserglas nicht theilweise zersetzt erhalten werden soll, nur durch Einkochen geschehen. Der Niederschlag, welcher sich beim Zersetzen einer Wasserglaslösung durch Kohlensäure (oder auch durch kohlensaure fixe Alkalien) erzeugt, hält, selbst bei längerem Auswaschen, hartnäckig Kali oder Natron zurück (Buchner. Forchhammer). Forchhammer [3]) hält den so entstandenen Niederschlag aus Kaliwasserglas für sehr saures kieselsaures Alkali dessen Formel sich wasserfrei zu $KO.16\,SiO_3$ berechnet. — Die Alkalisalze, vorzüglich die kohlensauren und die Chloralkalimetalle, fällen die Wasserglaslösung, und zwar erstarrt bei nicht zu grosser Verdünnung die Lösung gallertartig. Das Chlorammonium besonders wirkt schon auf sehr verdünnte Lösungen; unter Entwickelung von Ammoniak, entsteht sogleich ein flockiger Niederschlag. Die alkalischen Erden, die Thonerde, das Bleioxyd, das Zinkoxyd, zersetzen das Wasserglas; sie erzeugen mit der Kieselsäure und einer gewissen Menge des Alkali unlösliche Niederschläge. Die Wasserglaslösung wird ferner gefällt durch die meisten Salze der Erden und Metalloxyde. Viele in Wasser unauflösliche oder schwerlösliche Salze setzen sich mit den Bestandtheilen des Wasserglases um, so schwefelsaures, kohlensaures, phosphorsaures Bleioxyd, phosphorsaure Thonerde, Gyps u. s. f. Manche unauflösliche Salze, wie der phosphorsaure und kohlensaure Kalk verbinden sich mit dem Wasserglase direct; es tritt keine Zerzetzung ein, und man kann diese Vereinigung als eine Adhäsionsanziehung zwischen kohlensaurem Kalk und kieselsaurem Alkali betrachten [4]).

[1]) Wenn Kieselsäure $= SiO_2$, so ist die Formel $KO.8\,SiO_2$. — [2]) Ordway (Sill. Amer. Journ. [2.] Vol. XXXII, p. 153 u. 367; Vol. XXXIII, p. 27) hat die Zusammensetzung der Niederschläge bestimmt, welche bei fractionirter Fällung einer Wasserglaslösung durch Weingeist entstehen. — [3]) Forchhammer a. a. O.

[4]) Anmerkungsweise sei hier in Kürze das in technischer Beziehung so wichtige Verhalten des Wasserglases gegen einzelne der soeben angeführten Stoffe erwähnt. Bezüglich des Ausführlichen muss auf die Abhandlungen von Fuchs und Kuhlmann (Fuchs, Abhandl. der naturwissenschaftlichen technischen Commission d. bayer. Akad. der Wissenschaft. München, Cotta 1857 Bd. I, S. 1; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 365, 427. — Kuhlmann, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 364; Moniteur universel 1858, Nr. 353. Vergl. auch die S. 559 angeführte Uebersetzung von Hertel; Compt. rend. T. XL, p. 1335, T. XLI, p. 162 et 289; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 288. 358. 436, Bd. CXXXIX, S. 368; Chem. Centralbl. 1859, S. 728) verwiesen werden. — Wird kohlensaurer Kalk in gepulvertem Zustande (Kreide, Kalksand, gepulverter Marmor) mit Wasserglaslösung angerührt, so entsteht eine sehr gut haftende und nach kurzer Zeit bedeutend fest werdende

Es erscheint zweckmässig, ehe wir auf die vielfache technische Anwendung [1]) des Wasserglases eingehen, zu erörtern, welche Wasserglassorte hierzu am besten zu verwenden ist. In dieser Beziehung kann behauptet werden, dass das Natronwasserglas nicht allein wegen

Masse. — Ein Stück Kreide in mässig concentrirte Wasserglaslösung eingetaucht und nach zwei Tagen wieder herausgenommen, um nach dem Abtrocknen aufs Neue in eine verdünntere Lösung zu kommen, erlangt grosse Härte und Festigkeit; die Kreide verliert ausserdem ihre Porosität und wird politurfähig; Wasser greift die Masse nicht an, sondern nimmt höchstens eine schwach alkalische Reaction an. Liebig und Pettenkofer bestätigen daher die Ansicht von Fuchs, dass hier ohne Zersetzung des kieselsauren Alkalis eine Vereinigung mit dem kohlensauren Kalke gradezu stattgefunden habe. Nach Kuhlmann hingegen soll sich das Wasserglas mit dem kohlensauren Kalke umsetzen und kieselsauren Kalk und kohlensaures Alkali erzeugen. Die aus Kali oder gestossenem Marmor mit Wasserglas hergestellte Masse — Fuchs nennt sie, wie überhaupt jedes gutbindende Gemenge aus pulverförmigen oder sandförmigen Substanzen mit Wasserglas, Wasserglasmörtel — haftet sehr gut auf Stein, Holz u. s. f. Aehnlich wie der kohlensaure Kalk verhält sich auch der Dolomit, nur bildet er, da er überhaupt fester wie Kalkstein ist, auch cohärentere Massen. — Auch der phosphorsaure Kalk vereinigt sich direct mit dem kieselsauren Alkali und bildet einen vortrefflichen Wasserglasmörtel. — Mit Kalkhydrat zusammengebracht gerinnt das Wasserglas sogleich; es scheidet sich kieselsaurer Kalk aus, welcher allmälig zu einer steinharten Masse austrocknet. Der an der Luft zur Hälfte in kohlensauren Kalk übergegangene Aetzkalk, sogenannter zerfallener Kalk, macht das Wasserglas nicht gerinnen; die nach Fuchs aus kieselsaurem Alkali und kieselsaurem Kalk bestehende Masse erhärtet allmälig und wird sehr fest. — Gyps und kieselsaures Alkali wirken momentan unter Doppelzersetzung auf einander; die Producte sind kieselsaurer Kalk und Alkalisulfat. Die Erhärtung ist in Folge des Aufblähens durch die rasche Vereinigung und des Auswitterns des schwefelsauren Alkalis nur gering; am besten wird sie noch, wenn man ausschliesslich kieselsaures Kali und zwar in verdünnter Lösung anwendet. — Ein vortreffliches Bindemittel des Wasserglases ist auch der Flussspath, besonders wenn ihm noch gepulvertes Glas zugesetzt wird (Jonas, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 214). — Quarzpulver und Wasserglas ziehen sich weniger energisch an; sie geben eine Masse, welche oberflächlich erhärtet, aber im Innern mürbe und bröcklich bleibt. Dasselbe lässt sich von der gebrannten Thon- und Porcellanerde sagen; auch sie giebt mit Wasserglas nur langsam und oberflächlich erhärtende Massen. Ganz anders verhalten sich die gebrannten porösen Thonwaaren; sie saugen das Wasserglas ein und werden dadurch so verkieselt, dass sie nun starken chemischen und mechanischen Einflüssen widerstehen. — Das Zinkoxyd und die Magnesia vereinigen sich zu einer fest haftenden Masse. Das Wasserglas gerinnt hierbei nicht. Die entstehende Masse erhärtet ziemlich langsam — die Magnesiamasse jedoch rascher als die Zinkoxydmasse — und lässt sich daher leicht auftragen. Das Zinkoxyd und die Magnesia scheinen sich hierbei chemisch mit dem kieselsauren Alkali zu verbinden, denn Wasser ist ohne Wirkung auf die Verbindung und nur eine geringe Menge kohlensaures Alkali wird durch dasselbe ausgezogen. Mit gefälltem schwefelsauren Baryt (Permanentweiss, *Blanc fix*) scheint sich das Wasserglas nicht zu zersetzen; eine Mischung beider kann als eine vortreffliche Anstrichfarbe besonders bei Zusatz von Zinkweiss benutzt werden. Sie erhärtet nicht so rasch, was ihre Anwendung natürlich sehr bequem macht. Wird *Blanc fix* mit Kaliwasserglas auf Glas gestrichen, so verbindet sich die Farbe sehr innig mit dem Glas und man erhält ein Milchglas von zarter Schönheit.

[1]) Man vergl. ferner ausser der angeführten die noch folgende Literatur über Wasserglasverwendung: Anthon, die Nutzanwendung des Wasserglases etc. Prag 1840. — L. Wolff, das Wasserglas, Leipz. 1846. — Orth zu Marktheidenfeld, die Wasserglas-Gallerte, Weimar 1857. — Sänger, über Wasserglas, Erfurt 1857. — Kuhlmann, Anwendung des Wasserglases, übersetzt mit Zusätzen von Hertel, Weimar, Voigt 1859. Enthält eine gute Zusammenstellung der Arbeiten von Kuhlmann nicht nur, sondern auch von derjenigen anderer Forscher. — Ehrlich, das Wasserglas etc. Quedlinburg 1858. — Lüdersdorf, polyt. Notizbl. 1857, S. 381. — Knop, deutsche Gewerbezeitung 1857, S. 350. — Lielegg, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 44. — Garneri (Bereitung von mineralischem Collodium), Repert. de chim. appl. T. III, p. 337.

seiner Billigkeit, sondern auch wegen seiner dünnflüssigen Beschaffenheit den Vorzug verdient, obgleich andererseits nicht zu leugnen ist, dass das Kaliwasserglas, besonders wo es darauf ankommt, die Festigkeit der Masse zu erhöhen, bessere Dienste leistet. In einem solchen Falle ist es sehr zweckmässig, das Doppelwasserglas zu verwenden. — Es ist ausserdem einzusehen, dass man in allen Fällen, in welchen man den Auswitterungen [1]) vorbeugen muss, nur Kaliwasserglas verwenden kann; so z. B. darf bei der Stereochromie, wenn die Bilder rein bleiben sollen, nur Kaliwasserglas gebraucht werden.

Die erste technische Verwendung, welche das Wasserglas erfuhr, war als Schutzmittel gegen Feuergefährlichkeit. Fuchs [2]) verwendete es hierzu schon im Jahr 1826, und zwar imprägnirte er damit das beim Münchener Theaterneubau verwendete Holzwerk, ferner gebrauchte er es zum Bestreichen der leicht brennbaren Coulissen u. s. w. Zu letzterem Zwecke diente eine verdünntere Wasserglaslösung und Fuchs erlangte die gehörige Stärke des Ueberzuges durch mehrmaliges Bestreichen. Ist nämlich die Lösung nicht zu sehr concentrirt, und wird ein neuer Anstrich nur auf den völlig trockenen vorhergehenden Anstrich aufgetragen, so wird der Ueberzug weder rissig noch springt er, auch werden Gegenstände von Leinwand und ähnliche nicht steif und zerbrechlich. — Seitdem wurde die Verwendbarkeit des Wasserglases zum schwerer Verbrennlichmachen leicht entzündlicher Stoffe vielfach aufs Neue erprobt und besonders die Versuche, welche die englische Admiralität [3]) auf dem Schiffswerfte von Portsmouth anstellen liess, fielen günstig aus; der Werth des Wasserglases zu genannten Zwecken ist durch diese Versuche ganz ausser Zweifel gestellt. Zweckmässiger noch als blosses Wasserglas, erwies sich bei dem Versuche ein Wasserglasüberzug combinirt mit einem gewöhnlichen Kalkanstrich; Wasser übte auf einen solchen Ueberzug kaum einen bemerklichen Einfluss. — In dem citirten Berichte wurde ausserdem noch hervorgehoben, wie vortrefflich ein Wasserglasüberzug oder ein Kalk-Wasserglasüberzug zum Conserviren des Holzes wirkt; er schützt beinahe vollkommen gegen den Einfluss der Feuchtigkeit und der Atmosphärilien. Die conservirende Eigenschaft des Wasserglases für Holz wurde übrigens auch von anderer Seite bestätigt [4]).

Eine sehr wichtige Anwendung des Wasserglases ist die für die Stereochromie [5]); so nannte Fuchs Wand- oder Momumentalmalerei

[1]) Fuchs, Kastner's Archiv f. Naturwissenschaft, Bd. V, S. 385; Gesammelte Schriften, S. 86. — [2]) Mechanics Magazine 1857, Nr. 1793; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIX, S. 194. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 194. — [4]) Rittinger's Erfahrungen im berg- und hüttenmännischen Maschinenbau etc., 1863.

[5]) Fuchs, Berichte der naturwissenschaftlichen Commission der bayer. Akad. d. Wissenschaft. München, Cotta 1857; Gesammelte Schriften v. Fuchs, S. 272, München, Cotta 1856; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 365 u. 427. Pettenkofer (Beilage der Augsb. Allg. Zeitg. 1861, Nr. 350 u. 351; nach Kuhlmann, die Anwendung des Wasserglases, übersetzt von W. Hertel, Weimar 1859, S. 158 u. 162) hat durch seine Versuche die Technik der Stereochromie wesentlich verbessert. Seine Verbesserungen erstrecken sich auf den Malgrund, das Fixirungswasserglas und die Wasserglasspritze. Ein äusserst starke Saugkraft zeigender Malgrund, von bedeutender Festigkeit, wurde durch Portland-Cement und Sand erhalten; auf 1 Vol. Cement 3 Vol. Sand. — Als Fixirungswasserglas wendet Pettenkofer reines Kaliwasserglas mit etwas überschüssigem Kali an; nur die schwerer fixirbaren Farben: Chromroth, Schwarz und Kobaltblau, werden durch ein mit Kieselsäure gesättigtes Kaliwasserglas ohne überschüssiges Kali, befestigt. — Die Wasserglasspritze endlich

auf Mörtelgrund) — von στέρεος fest dauerhaft, und χρῶμα Farbe — die Malart, bei welcher das Wasserglas das Bindemittel für den Malgrund und die Farben abgiebt. Ihre Aufgabe ist, die Wandgemälde widerstandsfähiger gegen die Einflüsse der Witterung zu machen. Die Stereochromie, um deren Einführung und Ausbildung sich Kaulbach so verdient gemacht hat, ist bereits in wirksame Concurrenz mit der gewöhnlichen Frescomalerei getreten und ihre Bedeutung in unseren Klimaten wird täglich mehr anerkannt.

Die Hauptbedingung zur Erlangung eines schönen stereochromischen Bildes ist die Herstellung des richtigen Fundamentes des Kunstwerkes, des Mörtelgrundes; derselbe muss mit der gut ausgetrockneten Mauer gleichsam verschmolzen sein und die Wasserglaslösung an allen Stellen gleichmässig einsaugen. Die Mauer erfährt zuerst zur Ausgleichung der Unebenheiten und Deckung der Steine einen Bewurf aus gewöhnlichem Kalkmörtel. Der anzuwendende Sand wird von mittlerem Korn gewählt und darf Quarz- oder Kalksand sein, nur muss man ihn vor seiner Verwendung gut mit Regenwasser oder destillirtem Wasser waschen. Die anzuwendende Menge Kalk soll eine mässige, der entsprechende Mörtel also ein magerer sein. Ein fetter Mörtel nämlich bekommt leicht Sprünge und würde ausserdem das Wasserglas unvollkommener einsaugen. Nach dem gehörigen Austrocknen dieses Bewurfes, Untergrund genannt, und der Umwandlung des Kalkes in kohlensauren erfolgt die Befestigung mit Wasserglas. Der Untergrund wird mehrere Male mit Wasserglaslösung gesättigt, indem man jedesmal so lange die Wasserglaslösung aufträgt, als sie noch aufgesogen wird. Nach jeder einzelnen Sättigung muss immer ein völliges Trocknen des Bewurfes abgewartet werden, ehe man eine neue vornimmt. Auf den Untergrund kommt der Obergrund, welcher das Bild aufnimmt. Derselbe besteht gleichfalls aus einem magern Mörtel (zweckmässig verwendet man auch Portlandcement). Das Korn des anzuwendenden Sandes richtet sich nach der Feinheit der zu erzeugenden Bilder. Der Obergrund wird eine Linie dick aufgetragen; ist er vollkommen trocken, so reibt man die oberste dünne Schicht mit einem Sandsteine ab, oder man überfährt zweckmässiger seine Oberfläche mit einem in verdünnter Phosphorsäure (1 Theil concentrirter Säure und 6 Theile Wasser) getauchten Schwamme. Der Obergrund wird dann in derselben Weise wie der Untergrund mit Wasserglaslösung imprägnirt. Der Malgrund ist fertig; er darf nicht glatt und geschliffen, sondern muss rauh sein und sich wie eine Feile anfühlen. Hat er diese Beschaffenheit, so kann das Gemälde begonnen werden. Man trägt die Farbe [1]) mit Wasser angemacht auf — der Malgrund muss hierbei fortwährend feucht erhalten bleiben — und fixirt sie dann durch Wasserglas. Beim Fixiren des Bildes und da-

ihr so vereinfacht, dass mit ihrer Hülfe bedeutende Flächen in kurzer Zeit und ohne grosse Anstrengung fixirt werden können (s. S. 563).

[1]) Fuchs führt als Farben zur stereochromischen Malerei die folgenden an: Münchenerweiss, Münchenerschwarz, Münchenerbraun, Chromgrün, Kobaltgrün hell und dunkel, Chromroth, Eisenoxyd hellroth (hochroth), dunkelroth, violett und braun, Cadmiumgelb hell und dunkel, Chromgelb neue Art, Ultramarin, Hellocker gewöhnlicher und gebrannter, Dunkelocker nicht gebrannt und gebrannt, Fleischocker, Goldocker ungebrannt und gebrannt, Terra di Siena ungebrannt und gebrannt, Umbra für sich und gebrannt. Organische Farben und Zinnober sind nicht zulässig.

mit die Farben nicht verwischt werden, ist es unbedingt nothwendig, die Wasserglaslösung als feinen staubartigen Regen auf das Bild fallen zu lassen. Hierzu dient die Schlotthauer'sche Wasserglasspritze, welche von Pettenkofer wesentlich vereinfacht wurde.

Wir geben im Nachfolgenden deren Beschreibung und Abbildung. Fig. 15, 16 u. 17 Ansichten der Schlotthauer'schen Wasserglasspritze [1]). Fig. 15 Durchschnitt. *a* Cylinder von Glas, *b* Was-

Fig. 15.

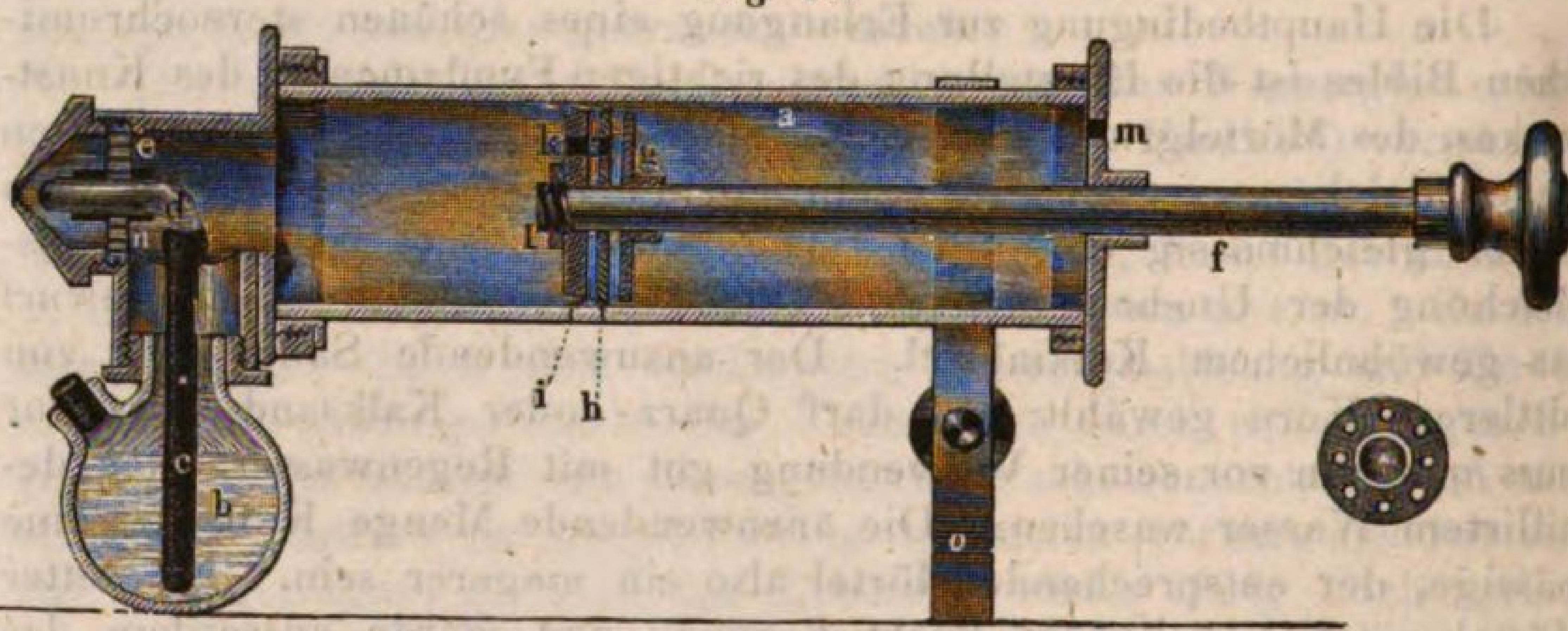


Fig. 16.

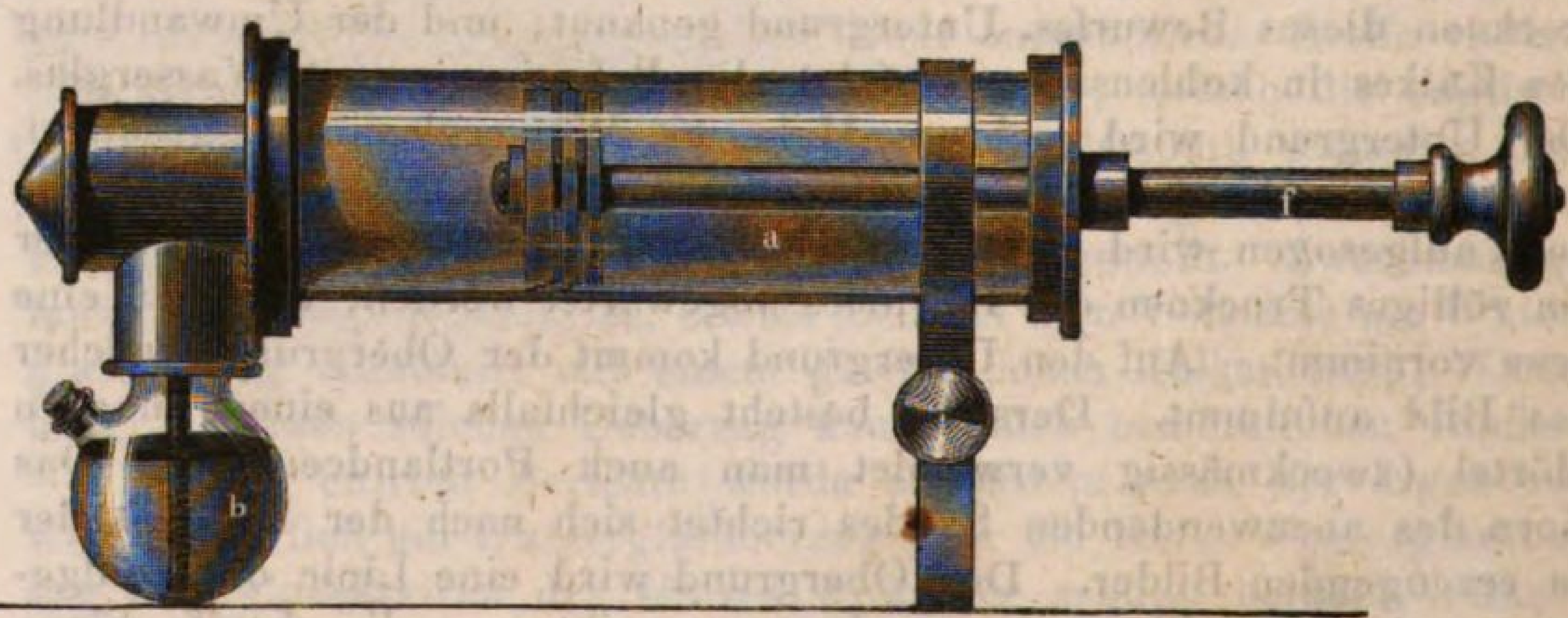


Fig. 17.



serglasbehälter, *c* Gummischlauch, welcher an das gebogene Glasröhrchen *d* aufgesteckt ist, *e* die Führung für das Glasröhrchen *d*.

Der Kolben besteht aus der Kolbenstange *f* und einer auf der Kolbenstange festsitzenden Messingplatte *g*. Zwischen den Messingplatten *i* und *h* ist das stulpenförmig gebogene Leder, welches an dem Glascylinder *a* anliegt. Die Mutter *e* ist an der Kolbenstange angeschraubt. Die Messingplatten *i* und *h* sind mit dem Leder fest zusammengeschraubt und haben vier Oeffnungen *k*. In der Zeichnung steht die Mutter *l* an der Platte *i*, es ist also der Kolben im Rückzuge und es kann Luft durch *m* in den

[1]) Die mechanische Werkstätte des Herrn Stollenreuther in München liefert diese Spritzen elegant und doch solid gearbeitet. Der Preis einer Spritze mit Cylinder und Kolben beträgt 24 Gulden; eine Pettenkofer'sche Spritze kostet 7 Gulden, dazu der Blasbalg 7 Gulden und die Gummischläuche 1 Gulden 36 Kreuzer.

Vordertheil des Cylinders treten, sie geht nämlich durch *m*, ferner durch den kleinen Zwischenraum zwischen den Platten *g* und *h*, und endlich durch *k*. Ist der Rückzug vollendet und beginnt nun der wirksame Druck, so schliesst sich zunächst die Platte *g* an *h* und comprimirt die Luft im Vordertheil des Cylinders. Die comprimirte Luft drückt dann zum Theil auf die Wasserglasfläche in *b* und treibt das Wasserglas durch das Gummirohr *c* und das Glasröhrchen *d*; zugleicher Zeit geht auch comprimirte Luft durch die Oeffnungen *n* in der Führung *e* und zerstäubt den durch *d* kommenden Wasserglasstrahl und zwar bei geeigneter Stellung so vollkommen, dass nur ein Nebel, aber nicht ein einziges Tröpfchen sichtbar ist. — *o* ist ein Messinggerippe, welches in letzterer Zeit durch ein Holzgestell ersetzt wurde und dient nur als Lager, um die Spritze bei Seite stellen zu können.

Pettenkofer vereinfachte die Spritze in der Weise, dass die kostspieligen Theile der Spritze, der Cylinder und Kolben, hinwegfielen; wodurch auch die ziemlich mühsamen Kolbenzüge fortfallen. Die Figuren 18 u. 19 zeigen die Form der Pettenkofer'schen Spritze. — Die Zerstäubungs-Vorrichtung ist auf eine Woulf'sche Flasche ge-

Fig. 18.

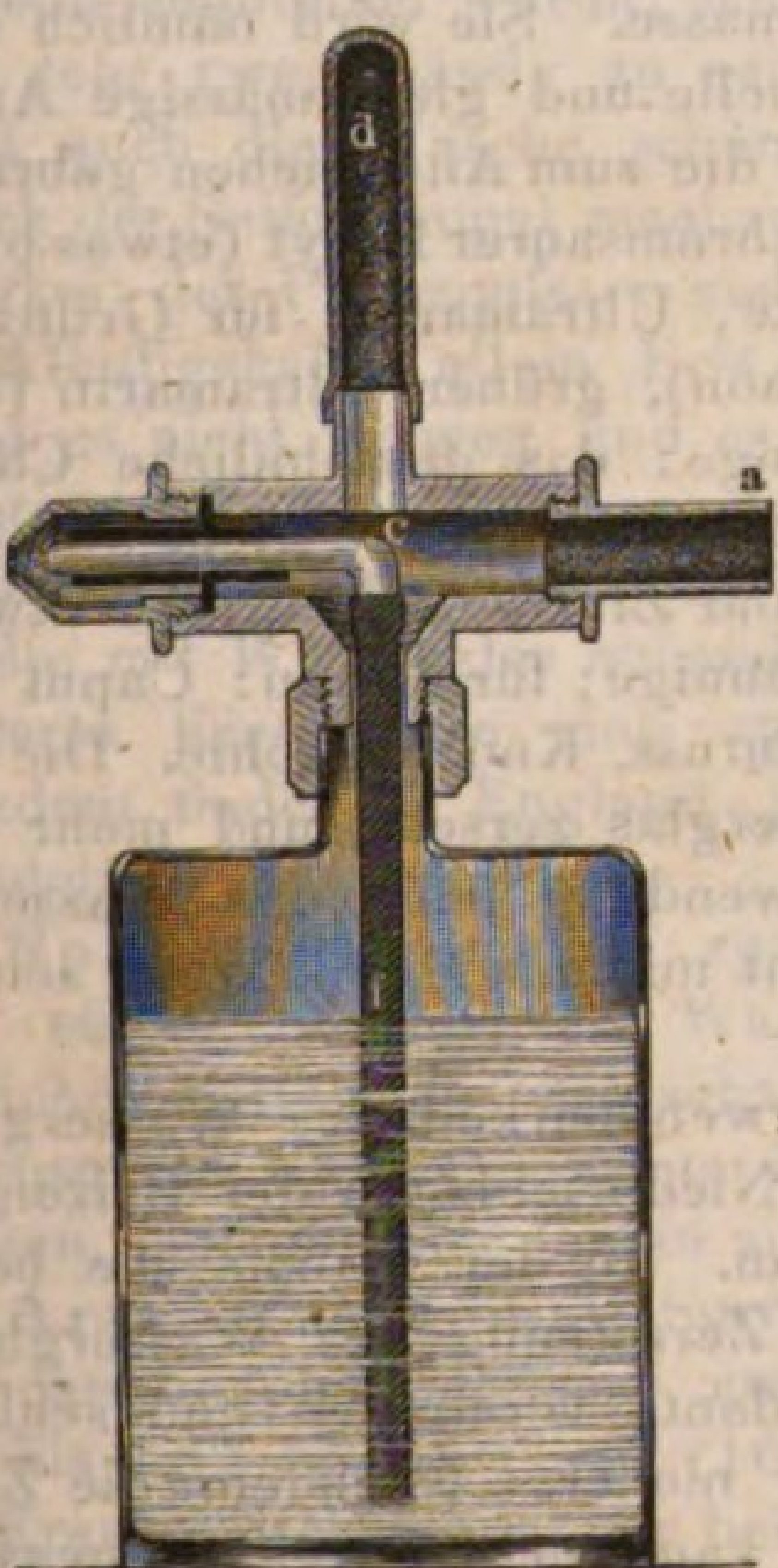
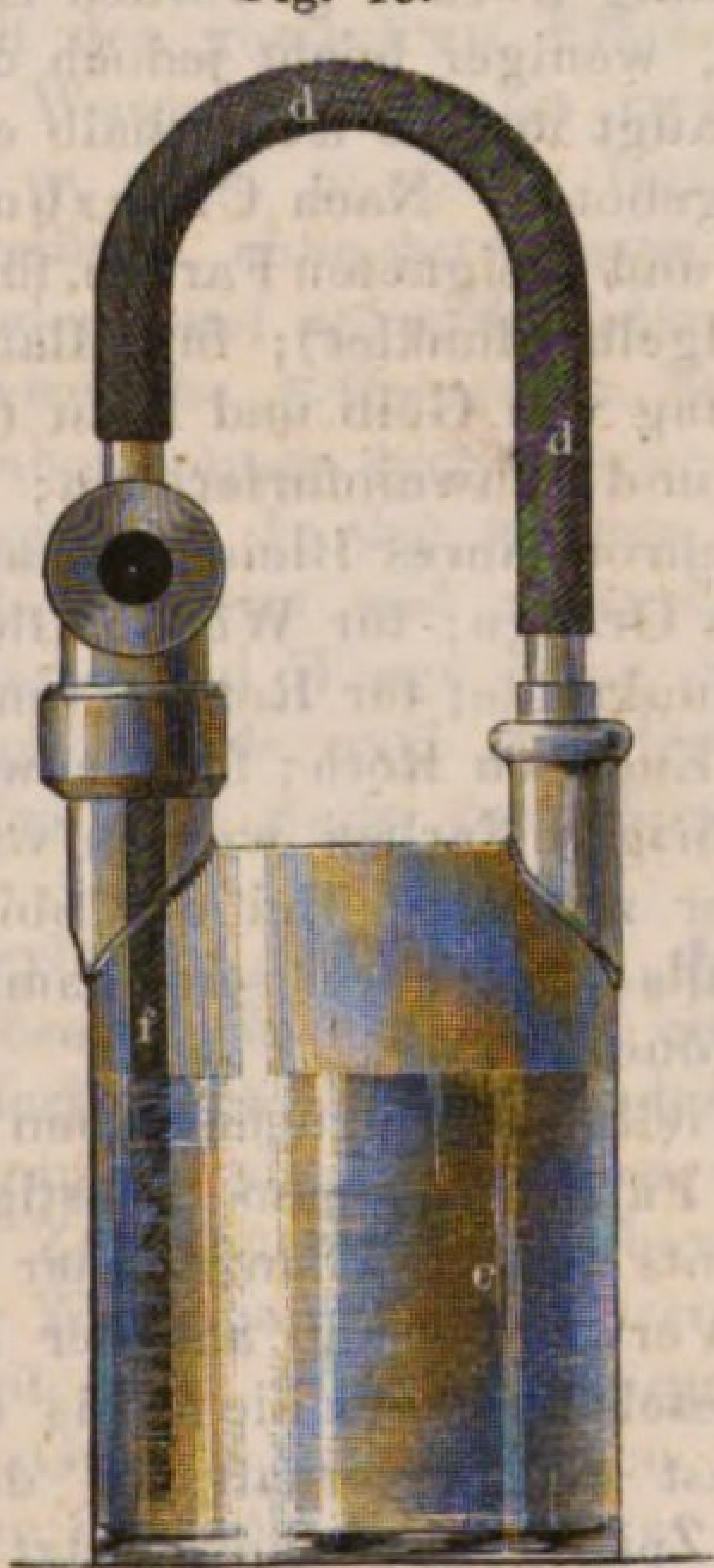


Fig. 19.



kittet und statt des Cylinders ein mit dem Fuss zu tretender Blasbalg bei *a* durch ein Gummirohr mit ihr verbunden. Die comprimirte Luft aus dem Blasbalg geht sodann zum Theil durch die Führung *b* des Glasröhrchens *c* und zum andern Theil durch das Gummirohr *d*, drückt auf die Flüssigkeitsfläche im Glase *e* und treibt somit den Strahl durch das Gummirohr *f* in das Glasröhrchen *c*.

Ortlieb [1]) empfahl das Wasserglas als Fixirmittel für die Pastellmalerei. Er wendet für diese Malart das für den Kupferdruck

[1]) Compt. rend. T. 47, p. 952; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLI, S. 211.

gebräuchliche nicht geleimte dicke Papier an und lässt das Wasserglas von der Rückseite der Pastellmalerei eindringen. Nur so gelingt die Fixirung, ohne dass das Gemälde dabei Schaden nimmt.

Schon längst wurde das Wasserglas als Mittel empfohlen, den Oel und Lackfirniss zu ersetzen, überhaupt glänzende dauerhafte und durch Wasser und Seife leicht zu reinigende Anstriche zu geben. Allein diese Anstriche halten ohne einen für das Wasserglas bindenden Zusatz im Freien nicht gut aus, und wo ein solcher Zusatz stattfand, waren wohl kleine Flächen mit der Anstrichsmasse zu überfahren, nicht aber grössere, da die Farbmasse sich bald verdickte. Creuzburg [1]) suchte daher die Methode des Wasserglasanstrichs zu verbessern. Er reibt die Farben nicht mit Wasserglas an, sondern nur mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und abgerahmter Milch; letztere, damit sich die Farben nicht zu leicht abwischen. Ferner verdünnt er die 33grädige Wasserglaslösung mit 2 Theilen reinem Regenwasser. Er macht nun erst einen Anstrich mit Wasserglas, dann folgt ein solcher mit der Farbe und dann wieder mit Wasserglas. Es kann von einer halben Stunde zur andern immer ein neuer Anstrich aufgetragen werden und man kann hierbei versichert sein, dass der vorhergehende immer völlig trocken geworden ist. — Das Wasserglas ist leicht aufzutragen, weniger leicht jedoch die Farbmasse. Sie wird nämlich rasch eingesaugt und es ist deshalb eine schnelle und gleichmässige Auftragung geboten. Nach Creuzburg sind die zum Anstreichen gebräuchlichen und geeigneten Farben, für Gelb: chromsaurer Baryt (etwas blass), Neapelgelb (dunkler); für Blau: Smalte, Ultramarin; für Grün: die Mischung von Gelb und Blau (nicht schön), grüner Ultramarin (blaugrün) und Schweinfurtergrün; für Orange: das gewöhnliche Chromgelb (chromsaures Bleioxyd), auch die hellgelbe Sorte giebt auf Wasserglas Orange; für Weiss: Bleiweiss und Zinkweiss, Permanentweiss, Schlämmkreide; für Roth: Zinnober, Mennige; für Braun: Caput mortuum, Englisch Roth; für Schwarz: Kienruss, Knochenkohle. Die meisten übrigen Farben werden vom Wasserglas zersetzt und mehr oder weniger zerstört. Bei der obigen Anwendung muss das Wasserglas jedenfalls schwefelfrei sein, damit es nicht mit den Metallfarben schmutzige Töne giebt.

Vielfache Versuche haben die Verwendbarkeit des Wasserglases in der Färberei [2]) zum Befestigen und Niederschlagen der Beizen und Mordants auf die Pflanzenfaser dargethan. In der Hauptsache beruht diese Verwendbarkeit auf der leichten Zersetzung des Wasserglases; die Kieselsäure und die Basis des Mordants vereinigen und schlagen sich fest und dauerhaft auf die Faser nieder. Nachdem die Zeuge einige Zeit der Luft ausgesetzt waren, kann man durch Auswaschen das kohlensaure Kali oder Natron entfernen. Besonders vortheilhaft beweist sich das Wasserglas in der Druckerei und zwar nicht allein

[1]) Creuzburg, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 292.

[2]) Grüne, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 287. — Marquart, ebendas. S. 450. — Thellier-Verrier, Compt. rend. T. XLIV, p. 829. — Kuhlmann, Compt. rend. T. XLIV, p. 539; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 539. Das Wasserglas als Ersatzmittel des Kuhdüngers in der Färberei s. Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 384. Das Wasserglas als Füllungs- und Beschwerungsmittel für weisse appretirte Baumwollenwaaren s. Grüne, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 290. Wasserglas als Schlichtmittel, Bd. 142, S. 449. — Leigh, Journ. of art. 1816, S. 348.

bei Zeugen, sondern auch bei Papier. Es wird deshalb in Tapetenfabriken vielfältig verwendet und man hat hier nur darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Wasserglaslösung concentrirt angewendet wird. — Kuhlmann bereitet mittelst Wasserglas eine sehr haltbare rothe Dinte, welche der Wirkung des Chlors und der Säuren widersteht. Er versetzt nämlich einen Cochenilleauszug mit Kaliwasserglas.

Eine Hauptverwendung findet das Wasserglas zur Herstellung vorzüglichen Mörtels, so wie zur Erzeugung von künstlichem Cement und eben solchen Steinen. Es bedarf nur des richtigen Verhältnisses zwischen Kalk, Sand und Wasserglas, um eine feste steinartige Masse herzustellen; ebenso erhält man einen sehr guten hydraulischen Kalk, wenn man 10 bis 12 Theile gepulvertes Wasserglas mit 100 Theilen Aetzkalkpulver zusammenmischt. Ferner dient die Wasserglaslösung zum Kitten von Glas, Porcellan und Metallen, zum Ausfüllen der Spalten in Steinen, zum Vereinigen und Undurchdringlichmachen pulverförmiger und poröser Körper u. s. w. Fuchs nannte das Wasserglas in dieser Beziehung, da es von ähnlicher Wirkung wie der thierische Leim ist „mineralischen Leim“ [1]).

Die Ersetzung der Seife [2]) durch Wasserglas, welche einige Male dringend empfohlen wurde, scheint nach den gemachten Erfahrungen nicht sehr zweckmässig zu sein. Das Wasserglas reinigt zwar und macht auch die Wäsche schön weiss: es wirkt in dieser Beziehung ähnlich der Seife, einmal mechanisch abreibend, ohne durch seine Schlüpferigkeit der Pflanzenfaser viel zu schaden, und ausserdem durch seinen Alkaligehalt; allein Fett und schwer zu entfernenden Schmutz nimmt es nicht hinweg und es muss daher immer noch eine gehörige Quantität von Seife mit angewendet werden. In den meisten Fällen hat das Wasserglas nicht mehr als Soda geleistet und ausserdem behält die mit Wasserglas behandelte Wäsche und Waare durch die eingelagerte Kieselsäure eine unangenehme Härte und Sprödigkeit [3]). Trotzdem findet in England Wasserglas und Seife zusammen noch ausgedehnte Anwendung.

Nowotuy [4]) empfahl zur Conservirung der Eier die Anwendung einer concentrirten Wasserglaslösung; in der That ein vortreffliches Mittel; die Eierschaale verliert durch die Verbindung des kohlensauren Kalkes mit dem kieselsauren Alkali die porösen Eigenschaften, und die Eier lassen sich lange Zeit unverändert aufbewahren.

Artus [5]) empfahl als Surrogat für Wachspapier ein mässig starkes Schreibpapier, welches zweimal mit einer Wasserglaslösung von 1,12 bis 1,15 specif. Gew. (16 bis 20 Grad B.) überstrichen ist. — Als Ersatzmittel des Borax beim Löthen ist nach R. Wagner [6]) das Doppelwasserglas geeignet. Am besten ist es, dasselbe auf der glü-

[1]) Vergl. die citirten Abhandlungen von Fuchs und Kuhlmann; Zeitschrift f. Bauhandwerker, 1857; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 463. — Cl. Marquart, Bd. CXLIV, S. 441; Feuchtinger, Bd. CLIII, S. 60. — Jonas, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 214. — Ronsome, Le Technolog. 1857, p. 357; ferner Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 395. — Dalemagne, Compt. rend. T. LI, p. 328.

[2]) Verhandlungen des Vereins zur Beförd. des preuss. Gewerbfl. 1857, S. 130 u. 132, 1858, S. 98; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 315, Bd. CXLIX, S. 372. Rigler, ebendas. Bd. CLI, S. 79. — [3]) In England wird Wasserglas in grossen Quantitäten zur Fabrikation wohlfeiler Seifen verwendet. — [4]) Nowotuy, Dingl polyt. Journ. Bd. CXLIII, S. 258. — [5]) Artus, Chem. Centralbl. 1757, Nr. 47. — [6]) R. Wagner, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 238.

henden Metallfläche selbst durch Bestreuen derselben mit einem Pulver aus 2 Thln. gut ausgetrocknetem Lehm, $^1/_2$ Thl. calcinirter Soda, $^1/_3$ Thl. Potasche zu bilden. — Ueber die Anwendung des Wasserglases, als Kittmittel für Glas, Porcellan, Steine u. s. f., sowohl für sich, als in Verbindung mit Bindematerialien, s. Anmerkung S. 558 und die auf S. 559 angeführte Literatur. *Z.*

Wasserglimmer wurde ein von Morin[1]) analysirtes Mineral genannt, welches am Monte Rosa in Piemont vorkommt und Pennin zu sein scheint, obgleich nicht alle Eigenschaften übereinstimmen. Es soll nämlich orthorhombisch krystallisiren, ein Prisma mit den Längsflächen combinirt bilden, ist basisch spaltbar, gegen die Basis gesehen schwarz, senkrecht auf die Hauptachse roth; dünne Blättchen sind biegsam. Es fühlt sich fettig an und wird vom Fingernagel geritzt. Als Bestandtheile wurden 34,8 Proc. Kieselsäure, 10,2 Thonerde, 8,4 Kalk, 8,1 Magnesia, 18,0 Eisenoxydul, 5,0 Manganoxydul, 14,4 Wasser gefunden. *K.*

Wassergrün. Unter diesem Namen kommt durch Fällung dargestelltes fein gepulvertes basisch-kohlensaures Kupferoxyd in den Handel und wird als Wasserfarbe benutzt.

Wasserhammer. Wird eine etwa 1 Zoll weite Röhre, an deren einem Ende eine Kugel angeblasen ist, mit Wasser ausgekocht, bis alle Luft vollständig verdrängt ist, und dann, wenn sie etwa noch halb mit Wasser gefüllt ist, zugeschmolzen, so hat man den sogenannten Wasserhammer. Lässt man nämlich das Wasser durch Umdrehen aus der Kugel in die Röhre fallen, so entsteht ein Stoss, begleitet von einem Schall wie beim Zusammenstossen zweier fester Körper. Daher der Name des Apparats.

Wasserholunder, syn. **Viburnum Opulus** (s. Bd. IX, S. 274).

Wasserkies, syn. **Strahlkies** (Bd. VIII, S. 340).

Wasserlinse, *Lemna trisulca*, enthält bei 100° C. getrocknet 16,6 Proc. Asche (s. unter Torf Bd. VIII, S. 930).

Wassermelone s. **Cucurbita citrillus** 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 235.

Wassermörtel, syn. **hydraulischer Mörtel** (s. Cement, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 857).

Wasseropal wurde ein Opal von Pfaffenreuth bei Passau in Bayern genannt, welcher nach Schmitz[2]) 63,21 Proc. Kieselsäure und 34,84 Wasser mit wenig Eisenoxyd, Thonerde, Kalk und Spuren von Kohlenstoff enthält. Er kleidet Drusen- und Kluftwände im Graphit aus, ist traubig, nierenförmig oder stalaktitisch, farblos, durchsichtig, glasglänzend, hat muschligen Bruch und zerspringt vor dem Löthrohre erhitzt augenblicklich in sehr kleine Splitter. *K.*

Wasseropal, syn. **Mondstein.**

1) Annal. d. Mineral. [3.] T. XVII. — 2) v. Leonh. Handb. d. Oryktogn. S. 177.

Wassersäure d. i. der säuernde Stoff des Wassers ist ein obsoletes Synonym für Sauerstoff.

Wassersalamanderfett s. bei **Batrocholeïnsäure** 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 757.

Wassersapphir, syn. **Dichroit.**

Wasserschierling s. **Cicuta virosa** (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 24).

Wassersilber. Altes Synonym für Quecksilber wegen seines flüssigen Zustandes.

Wasserstein syn. **Pfannenstein** Bd. VI, S. 151.

Wasserstoff, Wasserstoffgas. Brennbare oder inflammable Luft, *Hydrogène*, *Hydrogenium* (von ὕδωρ Wasser, und γεννάω ich erzeuge). Ein zu den Metalloiden gerechnetes Element, welches seinem chemischen Verhalten nach in manchen Beziehungen sich den Metallen anschliesst. Symbol H = 1.0 (12,5 wenn O = 100; s. Atomgewichte Bd. II, 1, S. 508; Stas hält es für möglich, dass es etwas höher ist).

Der Wasserstoff kommt nur selten frei in der Natur vor; Bunsen fand ihn in den vulcanischen Gasausströmungen in Island; nach Acosta [1]) soll er sich unter den Exhalationsproducten der Schlammvulcane von Turbaca in Neu-Granada finden; nach Deville und Leblanc [2]) enthalten die Gase aus den Börsäure-Fumarolen in den Maremmen Toskanas nicht unbedeutende Mengen Wasserstoffgas; nach H. Rose [3]) ist das beim Auflösen des sogenannten Knistersalzes von Wieliczka entweichende Gas ein Gemenge von Sumpfgas und Wasserstoffgas; nach Pettenkofer und Voit findet es sich unter Umständen in den Respirationsgasen von Menschen und Thieren [4]). Wasserstoff tritt häufig als Zersetzungsproduct bei der Gährung und Fäulniss organischer Körper auf. Doch findet er sich in der Atmosphäre nicht in merkbarer Menge. Er findet sich in der Natur vielfach in Verbindungen: mit Sauerstoff als Wasser, mit Schwefel in Schwefelwasserstoff, mit Kohle in Kohlenwasserstoff, mit Stickstoff in Ammoniak, mit Chlor in Chlorwasserstoff, ferner in allen organischen Körpern.

Schon im Anfang des 17. Jahrhunderts machte Turquet de Mayerne darauf aufmerksam, dass sich beim Uebergiessen von Eisen mit verdünnter Säure eine übelriechende entzündliche Luft entwickele, deren explosive Eigenschaft später auch von Kunckel und von Lemery beobachtet wurde. Erst Cavendish erkannte 1766 diese Luft als eigenthümlich und nannte sie „brennbare Luft“; er und Scheele hielten dieses Gas für einen Bestandtheil oder für identisch mit Phlogiston. Nachdem Cavendish gezeigt hatte, dass beim Verbrennen von inflammabler Luft sich Wasser bilde, und nachdem Lavoisier durch Zerlegung des Wassers das Gas dargestellt hatte, erhielt es 1787 den Namen Hydrogenium oder Wasserstoff (Kopp's Geschichte).

[1]) Compt. rend. T. XXXVI, p. 779. — [2]) Ibid. T. XLVII, p. 317. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 353. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm.

Das Wasserstoffgas wird immer durch Zersetzung von Wasser erhalten, entweder durch Elektricität oder durch Einwirkung von Körpern, welche unter passenden Verhältnissen den Sauerstoff des Wassers aufnehmen unter Abscheidung des Wasserstoffgases (s. unter Wasser, Zersetzungen, S. 519).

Wird Wasser nach Zusatz von einem Salz oder von etwas Säure, um es leitender zu machen, der Elektrolyse unterworfen, so entwickelt sich am negativen Pol reines Wasserstoffgas; man kann den Apparaten hierzu sehr verschiedene Gestalt geben; ein passender Apparat hierzu ist das von Buff vorgeschlagene Voltameter (s. 2. Aufl. und Elektricität Bd. II, 3, S. 730 Fig. 49), in welcher sich die Glocke am negativen Pol mit Wasserstoffgas füllt, während Sauerstoffgas am positiven Pol auftritt.

Wenn nur der Wasserstoff hierbei gesammelt werden soll, so kann der positive Pol auch aus einem oxydirbaren Metall bestehen; Bunsen wendet als solchen amalgamirtes Zink mit überschüssigem Quecksilber an; der negative Pol ist Platinblech; ein solcher Apparat, wie er zur Darstellung von Wasserstoff für Gasuntersuchungen gebraucht wird, ist früher beschrieben (s. Analyse, volumetrische, für Gase 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 947).

Aehnlich ist beistehender Apparat von Bunsen, Fig. 20. Das oben in den Trichter *n* mündende Entwickelungsgefäss enthält bei *b* amalgamirtes in Quecksilber schwimmendes Zink; und ist mit zehnfach verdünnter Schwefelsäure gefüllt. Das Zinkamalgam *b* ist durch den Platindraht *a* mit dem positiven Pol, das Platinblech *c* mit dem negativen Pol eines galvanischen Elementes verbunden. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas entweicht durch das Gasleitungsrohr, nachdem es bei *d* durch etwas verdünnte Schwefelsäure gewaschen ist. Da sich über dem Zink bald eine Lösung von Zinkvitriol sammelt, so wird der Apparat nach jedesmaligem Gebrauch entleert und frisch gefüllt, indem man den Stöpsel bei *k* und das bei *c* eingeschliffene Gasleitungsrohr fortnimmt und durch den Trichter *n* frische Säure nachgiesst, natürlich fliesst dann die Zinkvitriollösung bei *h* ab. Das Entwickelungsgefäss steht in einem mit

Fig. 20.



Alkohol gefüllten Cylinder *gg*, um die Erhitzung der Platindrähte zu verhüten.

Meistens weniger rein als durch Elektrolyse wird der Wasserstoff durch chemische Zerlegung des Wassers erhalten; manche Körper zerlegen in dieser Weise das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur so die Alkalimetalle; andere erst bei schwächerer oder stärkerer Glühhitze, so Kohle, Eisen, Zink, Zinn, Kupfer und andere Metalle. Manche dieser letzteren Metalle zerlegen das Wasser bei Gegenwart von Säuren oder Basen schon bei gewöhnlicher Temperatur (s. unter Wasser S. 520), nach welchem verschiedenen Verhalten die Metalle sich in Gruppen scheiden lassen (Thénard).

Bringt man in der Quecksilberwanne in eine mit Quecksilber gefüllte Röhre etwas Natrium, so steigt dieses schnell darin in die Höhe; bringt man dann mittelst einer Pipette mit umgebogener Spitze ein wenig Wasser hinzu, so entwickelt sich rasch Wasserstoffgas, indem sich auf der anderen Seite Natriumoxydhydrat bildet.

Man kann auch eine Glasglocke mit Wasser gefüllt in eine Schale über Wasser umkehren, und danach ein kleines in Papier gewickeltes Stück Natrium unter die Glocke bringen; es steigt schnell in die Höhe und entwickelt rasch Wasserstoffgas. Böttger [1]) giebt an, dass hierbei zuweilen eine heftige Explosion stattfindet, wodurch der Cylinder zerschmettert wird; es ist daher gut den Cylinder und selbst die gläserne pneumatische Wanne mit einem Tuch zu überdecken. Die Ursache der Explosion ist durchaus unerklärt.

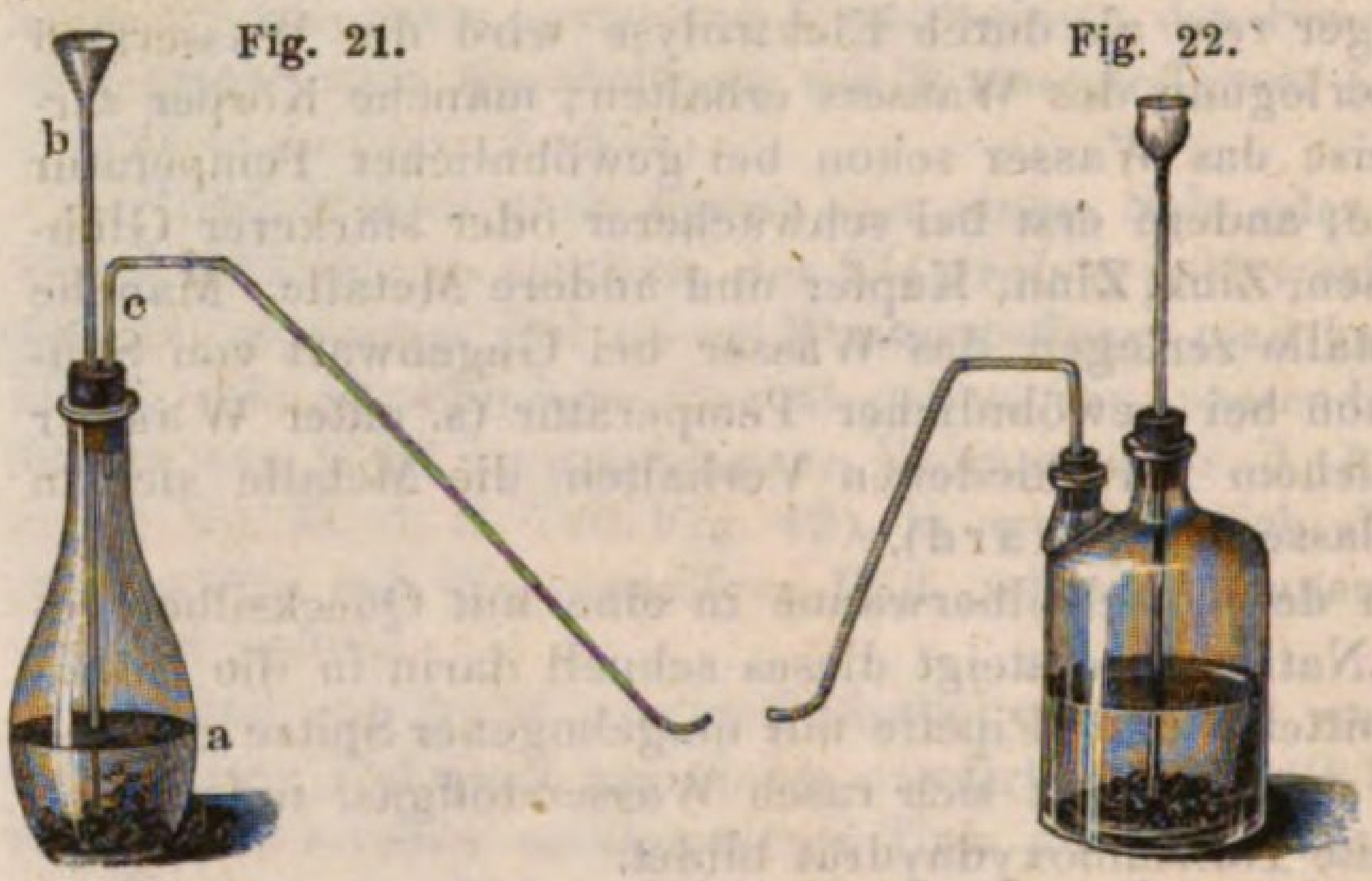
Der Wasserstoff kann so dargestellt werden, dass man ein mit Eisendrahtbündel oder mit Eisenfeile gefülltes Porcellanrohr oder einen so gefüllten Flintenlauf in einem passenden Ofen zur hellen Rothglühhitze bringt, und dann Wasserdampf hindurchleitet; es bildet sich Eisenoxyduloxyd und entweichendes Wasserstoffgas ($3\,Fe + 4\,HO = Fe_3O_4 + 4\,H$). Eigenthümlich ist diese Art der Zersetzung, weil das Eisenoxyduloxyd sich durch Erhitzen in Wasserstoffgas wieder zu Eisen reduciren lässt (s. Eisen Bd. II, 3, S. 564, und unter Verwandtschaft Bd. IX, S. 237).

Gewöhnlich stellt man das Wasserstoffgas durch Zerlegung von Wasser mittelst Zink und Schwefelsäure dar (s. unter Wasser S. 520). Unter gewöhnlichem Druck geht die Wasserstoffbildung lebhaft vor sich, weniger lebhaft bei höherem Druck, doch selbst bei 66 Atmosphärendruck entwickelt sich noch langsam Gas. Man übergiesst zu der Darstellung granulirtes Zink in einem passenden Kolben gewöhnlich mit doppelt durchbohrtem Kork oder in einer zweihalsigen Woulf'schen Flasche (s. a. f. S. Fig. 21 u. 22) mit verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 6 bis 8 Thle. Wasser); oder man setzt Wasser hinzu und dann allmälig concentrirte Schwefelsäure, worauf durch Bewegen der Flasche die Flüssigkeiten gemischt werden. Es tritt heftige Gasentwickelung ein; das zuerst entweichende Gas enthält noch die atmosphärische Luft des Entwickelungsgefässes beigemengt, und wird deshalb nicht aufgefangen. Neben dem Wasserstoff bildet sich hier schwefelsaures Zinkoxyd: $Zn + HO . SO_3 = ZnO . SO_3 + H$; zur Gewinnung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 398. Nach Böttger tritt die Explosion besonders leicht ein, wenn das Stück Natrium undicht ist, und Risse oder Höhlungen hat.

des letzteren wird die wässerige Lösung abgedampft. Man kann hier annehmen, dass das Lösungswasser durch sogenannte prädisponirende Verwandtschaft (siehe S. 236) zersetzt werde, der Sauerstoff desselben gehe an das Zink Zinkoxyd bildend, welches sich dann mit der Säure verbindet; der Wasserstoff wird frei. Richtiger erscheint die Annahme, dass der Wasserstoff des Hydratwassers der Schwefelsäure durch Zink ersetzt und abgeschieden wird. Beim Auflösen von 3 Grm. Zink entwickelt sich fast genau 1 Liter Wasserstoffgas.

Fig. 21. Fig. 22.



Statt des Zinks kann man auch Eisen zur Entwickelung von Wasserstoffgas nehmen; ebenso kann statt verdünnter Schwefelsäure verdünnte Salzsäure genommen werden, nur ist das Gas dann zu waschen, um die fortgerissenen Theilchen der Salzsäure zurück zu halten.

Bei Anwendung reiner Metalle und reiner Säure wird reines Wasserstoffgas erhalten, nur wenn die Schwefelsäure zu concentrirt war, kann sich durch Einwirkung von Wasserstoff im *status nascens* daraus schweflige Säure und weiter Schwefelwasserstoff bilden.

Meistens sind die Materialien nicht chemisch rein, das Zink enthält etwas Kohle, Schwefel, Arsen, auch wohl Phosphor, das Eisen enthält dieselben Unreinigkeiten besonders Kohlenstoff; auch die Säuren enthalten fremde Bestandtheile, Salpetersäure, Arsen u. s. w. Das so erhaltene Wasserstoffgas enthält dann mehr oder weniger Arsen- Schwefel- oder Kohlenwasserstoffverbindungen beigemengt (s. unter Eisen 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 586) und zeigt in Folge dieser Beimengungen einen unangenehmen Geruch. Um reines Wasserstoffgas darzustellen sind daher möglichst reine Materialien zu nehmen; dazu ist besonders nothwendig, die Schwefelsäure nöthigenfalls durch Behandeln mit Ammoniaksalz von Salpetersäure und salpetriger Säure zu befreien, dann mit Schwefelwasserstoffgas die arsenige Säure zu fällen, und durch Erhitzen allen Schwefelwasserstoff und schweflige Säure zu verjagen.

Das Zink soll besonders von Schwefel und Arsen möglichst frei sein. Von manchen Unreinigkeiten, besonders Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff u. a. lässt sich das Wasserstoffgas auch durch Waschen mit Kalkmilch oder Kalilauge befreien. Vollständiger wird das Gas gereinigt, wenn man es zuerst durch Kalilauge (um Schwefelwasserstoff zu absorbiren), dann durch gelöstes salpetersaures Silberoxyd (für Arsenwasserstoff) und zuletzt durch Quecksilberchloridlösung (zur Absorption von Phosphorwasserstoff) leitet; man bringt diese Flüssigkeiten in Waschflaschen, oder besser in mit Bimssteinstücken gefüllte Uförmige Röhren. Soll das Gas getrocknet werden, so wird es durch Röhren mit Chlorcalcium oder mit Bimssteinstücken, die mit Schwefelsäure befeuchtet sind, geleitet. Dumas reinigt das Gas, indem er es durch vier lange Uförmige Röhren

leitet, von denen die erste gelöstes salpetersaures Blei (zur Aufnahme von Schwefelwasserstoff), die zweite schwefelsaures Silber (Arsenwasserstoff), die dritte Kalilauge enthält, und die vierte Schwefelsäure zum Trocknen.

Das durch Auflösen von Eisen erhaltene Wasserstoffgas ist durch eine stark riechende flüchtige ölige Flüssigkeit sehr verunreinigt, enthält aber ausserdem auch Phosphorwasserstoff und Arsenwasserstoff; wenn man es über feuchtem Kohlenpulver 24 Stunden stehen lässt, oder nach Stenhouse durch eine mit Holzkohlenstückchen gefüllte hinreichend lange Röhre leitet, verliert es seinen Geruch. Auch durch Waschen mit Alkohol wird dem unreinen Gase der riechende Körper entzogen (Berzelius).

Wasserstoff kann auch durch Auflösen von Zink in wässeriger Kalilauge erhalten werden; leicht entwickelt sich hier das Gas, wenn Zink dabei mit Eisen in Berührung gebracht wird, und zwar ist das so erhaltene Gas geruchlos (Runge [1]).

Um grössere Mengen Wasserstoffgas darzustellen, kann man Eisen in verdünnter Salzsäure lösen. Nach Deville [2]) ist es, wenn die Beimengung von Kohlenoxyd nicht schadet, am vortheilhaftesten, den Wasserstoff darzustellen, indem man Wasserdampf über glühende Kohle leitet; man wendet hierbei eine mit Koksstücken gefüllte eiserne Retorte an, und lässt sobald sie hinreichend glühend ist, Wasser in feinem Strahl einfliessen. Das so erhaltene Gemenge enthält etwa 50 Proc. Wasserstoff neben Kohlenoxyd und etwas Kohlensäure (vergl. die Untersuchung eines solchen Gasgemenges von Verver, S. 520). Jacquelain [3]) hat in ähnlicher Weise unreines Wasserstoffgas zum Zweck der Beleuchtung und Heizung dargestellt.

Für manche Zwecke ist es wünschenswerth, rasch oft bald kleinere bald grössere Mengen von reinem Wasserstoff zur Hand zu haben, oder es schnell entwickeln zu können, ohne jedes Mal einen besonderen Apparat zusammenstellen zu müssen. Man hat daher Apparate in verschiedener Weise so construirt, dass Zink in einem passenden durch einen Hahn verschliessbaren Apparat mit verdünnter Schwefelsäure in Berührung gebracht wird um Wasserstoff zu entwickeln, welcher sich ansammelnd und das Reservoir füllend die verdünnte Schwefelsäure nach unten verdrängt, wo dann die Berührung zwischen Schwefelsäure und Zink aufhört, und daher auch zugleich die Wasserstoffentwickelung. Wird dann der Hahn geöffnet, so verdrängt ihrerseits die Schwefelsäure das Gas, welches durch den geöffneten Hahn entweicht; die Schwefelsäure tritt wieder zum Zink und die Wasserstoffentwickelung beginnt jetzt wieder, so lange beide Körper sich berühren. Sobald aber das Gefäss mit Wasserstoff gefüllt ist, hört die Berührung zwischen dem Metall und der Säure und daher die Gasentwickelung auf.

Es lassen sich nun verschiedene Einrichtungen zu solchen Wasserstofferzeugungsapparaten treffen; eine gewöhnliche Einrichtung ist die wie beim Platinfeuerzeug, oder wie sie ähnlich bei den verschiedenen Schwefelwasserstoffapparaten beschrieben sind (Bd. VII,

1) Poggend. Annal. Bd. XVI, S. 130. — 2) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 135. — 3) Bullet. de la soc. d'encour Juillet, 1852, p. 474; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVII, S. 429; Bd. CXL, S. 129; Pharm. Centralbl. 1851, S. 282. — Vergl. auch Kirkham, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 31; Verver, Ebendas. Bd. CLIV, S. 33 u. 39; Gillard, Chem. Centralbl. 1859, S. 606; Polyt. Centralbl. 1859, S. 132.

S. 692 u. 693, Fig. 60 u. 61). Die gleichen Apparate sind natürlich auch zur Entwickelung von Wasserstoff zu gebrauchen, wenn man Zink und verdünnte Schwefelsäure verwendet. Deville [1]) stellt solchen Entwickelungsapparat dar, indem er zwei Flaschen, die unten seitlich einen

Fig. 23.



Tubulus haben, hier mit einem starken 1 bis $1^1/_2{}'$ langen Kautschukrohr verbindet; die eine Flasche *A*, bis über dem Tubulus mit Kohlenstückchen oder Quarzstücken gefüllt, enthält darüber granulirtes Zink, sie ist mittelst eines durchbohrten Pfropfens mit einen Hahn *R* verschliessbar. Die zweite Flasche *B* ist oben offen und enthält verdünnte Schwefelsäure. Wird die Flasche *B* höher gestellt als *A* und in letzterer der Hahn geöffnet, so tritt die Säure zum Zink und es entwickelt sich Wasserstoff; wird der Hahn in *A* geschlossen und diese Flasche höher gestellt, so fliesst die Säure zurück nach *B*, und es hört alsbald die Entwickelung von Wasserstoff auf. Man kann hier das Gas unter verhältnissmässig stärkerem Druck entwickeln, und daher leicht durch höhere Flüssigkeitsschichten leiten. Das Gasableitungsrohr reicht 5 bis 6 Centimeter in die Flasche; es hat dicht unterhalb des Korkes eine seitliche Oeffnung, damit sich nicht in dem Rohr verdichtetes Wasser sammle, und die regelmässige Gasausströmung störe.

Man kann auch die Apparate so einrichten, dass man mittelst einer luftdicht durch einen Kork gehenden verschiebbaren Stange ein Gefäss mit Zink in die verdünnte Säure taucht sobald sich Gas entwickeln soll, und herausnimmt wenn die Gasentwickelung aufhören soll. Einen solchen Apparat von Gore [2]) zeigt Fig. 24. *A* ist eine Glasflasche mit dem weiten hohlen Glasstöpsel *B*, der luftdicht schliesst und bei *C* eine mit einem Kork luftdicht verschlossene Oeffnung hat. Der Glasstab *D* geht dicht durch den Kork, und trägt mittelst des Ringes *E* und Hakens *F* zur Aufnahme des Zinks einen Eimer *G* von Blei oder Kupfer (oder Gutta-Percha), der an den Seiten durchbohrt ist, und in seinem unteren konischen Ende radiale Schlitze hat. In dem Stöpsel *B* sind noch zwei Oeffnungen, *H* ist durch einen Kork verschlossen, in *I* ist das Gasleitungsrohr *J* angebracht. Der Stöpsel *B* wird durch das

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXV, p. 334; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXVI, S. 345. — [2]) Philosoph. Mag. 1860, Novemb. p. 450; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 52.

Bleigewicht KK' niedergedrückt; die Klemmschraube L dient den Glasstab an jeder Stelle sicher zu halten. Das Glas A enthält die verdünnte Säure. Es ist begreiflich, dass man durch tieferes oder weniger tiefes Niederdrücken des Glasstabes einen stärkeren oder schwächeren Gasstrom erhält.

Fig. 24.



Um grössere Quantitäten Gas zu Schmelzprocessen zu erzeugen, lässt Gore das Gas durch eine dreihalsige Woulf'sche Flasche gehen, in deren mittlerem Tubulus in einem doppelt durchbohrten Kork eine Welter'sche Sicherheitsröhre mit 3 Zoll Quecksilber befindlich ist, um den Druck des Gases anzuzeigen, und eine gebogene Röhre mit einem dünnen Ballon von vulcanisirtem Kautschuk. Dieser Ballon nimmt alles überschüssige Gas auf, und dient zugleich als Regulator für ein gleichmässiges Ausströmen des Gases bei Schmelzprocessen. Als Brenner zu Schmelzprocessen benutzt Gore eine 8″ lange schmiedeeiserne Gasröhre von $^1/_2$″ Durchmesser, am Ende mit einer dünnen Eisenplatte (besser vielleicht mit Platinblech) verschlossen, in welcher sieben höchst feine Löcher sind. Gore benutzt diesen Apparat besonders auch zum Aufschliessen von Silicaten und ähnlichen Schmelzprocessen.

Um mittelst Zink oder Eisen und verdünnter Säure grössere Mengen von Wasserstoff z. B. zum Löthen oder Schmelzen von Metallen darzustellen, kann man einen nach dem angegebenen Princip construirten Bleiapparat verwenden, und zwar einen ganz ähnlichen wie er zur Darstellung grösserer Mengen Schwefelwasserstoffgas von Fresenius empfohlen ist (vergl. Bd. VII, S. 691, Fig. 59). Einen ähnlichen Wasserstoffentwickelungs-Apparat wendet Desbassayns de Richemond bei seinem Löthapparat an (s. unten S. 580).

Der reine Wasserstoff ist ein farbloses geruchloses und geschmackloses Gas; es hat bis jetzt nicht flüssig oder fest erhalten werden können; das specifische Gewicht des Gases ward von Berzelius = 0,0689 gefunden, von Dumas und Boussingault im Mittel = 0,0698, von Regnault 0,06926, berechnet 0,0691; 1 Liter Gas wiegt daher bei 0° und 760 Millim. = 0,089578 Grm. Das Wasserstoffgas ist der leichteste der bekannten Körper; das Sauerstoffgas ist gerade 16mal, Luft nahe 14,5 mal schwerer als dieses Gas. Dieser Eigenschaft wegen ist nach dem Vorschlag von Charles dieses Gas zum Füllen von Luftballons (Charlièren genannt) benutzt. Wenn der Ballon mit Wasserstoffgas gefüllt leichter ist, als ein gleiches Volum Luft, so wird er mit einer dieser Differenz entsprechenden Kraft in die Höhe steigen. Diese Steigkraft lässt sich also leicht berechnen. Nun ist aber das zum Füllen der Luftballons verwendete Wasserstoffgas, weil nicht rein und noch feucht, höchstens 13 mal leichter als Luft und 1 Cubikmeter ist also etwa 100 Grm., wenn 1 Cubikmeter Luft in runder Zahl = 1300 Grm.

genommen wird. Die grossen Luftballons für aëronautische Zwecke werden aus mit Leinölfirniss angestrichenem Seidenzeug angefertigt. Nachdem das Gewicht des leeren Ballons gefunden, berechnet sich aus dem Durchmesser leicht sein Inhalt, und daraus das Gewicht des mit Wasserstoffgas gefüllten Ballons. Nur darf der Ballon nie ganz gefüllt werden, weil das Gas bei dem geringeren Luftdruck in höheren Regionen der Atmosphäre sich ausdehnt. Die Differenz zwischen dem Gewicht des gefüllten Ballons mit Gondel, Stricken, Ladung, Ballast u. s. w. und dem Gewicht der verdrängten Luft soll bei grossen Ballons zur Luftschifffahrt etwa 6 Kilogrm. betragen (mittelst einer Schnellwage zu constatiren), damit das Steigen mit einer mässigen Geschwindigkeit stattfindet; beim Auswerfen von Ballast wird der Ballon stärker steigen, beim Ausströmen von Gas fallen.

In neuerer Zeit wendet man nach Green statt Wasserstoffgas das schwerere aber ungleich wohlfeilere Steinkohlengas zum Füllen der Ballons an, die dann um so grösser zu nehmen sind, damit sie die gleiche Steigkraft wie mit Wasserstoff gefüllte Ballons haben [1]).

Kleine Ballons von Taffet sind zu schwer, um mit Wasserstoff gefüllt zu steigen; angenommen ein leerer Ballon von 10 Liter Inhalt wiege 14 Grm.; mit reinem Wasserstoff gefüllt wird er nahe 15 Grm. wiegen; 10 Liter Luft wiegen aber weniger als 13 Grm. Der Ballon wird also nicht mehr steigen. Man stellt daher kleinere Ballons von $\frac{1}{2}$ Liter bis zu 50 Liter Inhalt von Goldschlägerhäutchen her, und giebt ihnen die verschiedensten Formen, Cylinder, Kugeln, Thiere u. dergl. m. Bei der Leichtigkeit solcher Ballons steigen sie wenn mit Wasserstoff gefüllt, auch wenn sie sehr klein sind; ein Ballon von 10 Centimeter Durchmesser wog leer 0,250 Grm., mit Wasserstoff gefüllt etwa 0,300 Grm., das gleiche Quantum Luft wiegt 0,600 Grm., so dass der Ballon also noch eine Belastung verträgt.

Man sieht häufig Ballons von vulcanisirtem und gefärbtem Kautschuk, welche unter stärkerem Druck mittelst einer Compressionspumpe mit Wasserstoff gefüllt, und dadurch hinreichend stark ausgespannt sind, um gefüllt zu steigen.

Noch kleinere Ballons werden aus Collodium dargestellt, ein Ballon von 6 Centimeter Durchmesser wog leer 0,030, gefüllt 0,040 Grm., das gleiche Luftquantum wiegt 0,140 Grm. Bei so kleinen Ballons muss das Wasserstoffgas möglichst leicht d. h. möglichst rein sein, es muss daher namentlich auch über Chlorcalcium oder Kalk getrocknet werden.

Bei den gegebenen Berechnungen ist eine Temperatur von 0° und ein Barometerstand von 760 Millim. angenommen; bei veränderter Temperatur und Druck verändern sich die Zahlenverhältnisse etwas.

Füllt man eine Thierblase, die mit Hahn und einer feinen Glasröhre versehen ist, mit Wasserstoffgas, und taucht die Oeffnung des Rohres in Seifenwasser, so kann man durch Zusammendrücken der Blase nach Oeffnen des Hahns leicht mit Wasserstoffgas gefüllte Seifenblasen darstellen, die rasch steigen, und angezündet mit leichtem Knall abbrennen.

Wegen seines geringen specifischen Gewichts geht das Wasserstoffgas schneller durch Membranen oder feine Risse hindurch als andere Gase (s. Diffusion). Döbereiner bemerkte schon 1823, dass

[1]) Der „Riese“ (le géant) mit welchem der Luftschiffer Nadar am 18. October 1863 Abends 5 Uhr die unglückliche Reise von Paris nach Nienburg in Hannover (wo er am 19. Mittags fiel) machte, soll 90 Meter Umfang bei 60 Meter Höhe gehabt haben; zu seiner Verfertigung waren 20000 Meter Seidenzeug erforderlich.

Wasserstoffgas aus einer gesprungenen Glasglocke entwich, während wie es schien die Glocke für Luft und andere Gase luftdicht hielt. Unter hinreichendem Druck aus einem Capillarröhrchen strömend geht das Wasserstoffgas durch Papier, durch Blätter von Guttapercha und durch Blattgold oder Blattsilber. Leslie fand im Wasserstoffgas erzeugte Töne sehr schwach, weit schwächer als der Dichtigkeit dieses Gases im Verhältniss zu der Dichtigkeit der Luft entspricht.

Die specifische Wärme des Wasserstoffs ist = 3,4046 (die specif. Wärme des gleichen Gewichts Luft = 1,000), oder 0,2356 (die des gleichen Volums Luft = 0,2377 angenommen).

100 Vol. Wasser absorbiren zwischen 0° und 20° C. = 1,93 Vol. Wasserstoffgas; 100 Vol. Alkohol absorbiren bei 0° = 6,9, bei 25° C. 6,6 Vol. dieses Gases (Bunsen).

Das Wasserstoffgas unterhält das Verbrennen und das Athmen nicht, weil es keinen Sauerstoff enthält, ein Licht verlöscht darin, ein Thier stirbt in diesem Gas bald; beim Menschen soll das Gas beim Einathmen unangenehme Empfindungen auf der Brust und merkliche Schwächung der Muskelkraft zur Folge haben. Mit viel Luft gemengt lässt sich das Gas ohne Nachtheil einathmen; es ist also nicht an und für sich schädlich, sondern wirkt nur durch die Abwesenheit von Sauerstoff erstickend.

Der Wasserstoff lässt sich mit Sauerstoffgas mischen, ohne sich bei gewöhnlicher Temperatur und unter Normaldruck und ohne Hinzubringen eines dritten Körpers damit zu verbinden. Die Verbindung beider erfolgt aber durch Elektricität, durch Erhitzen oder durch Hinzubringen anderer Körper so wie durch rasches Zusammendrücken.

Wird aus einer feinen Spitze strömendes Wasserstoffgas in Berührung mit Luft durch einen selbst dunkelroth glühenden Körper erhitzt, so entzündet es sich, und brennt mit gelblicher Flamme von sehr geringer Leuchtkraft, da hier kein starrer Körper vorhanden ist. Diese Flamme ward früher wohl als *lumen philosophicum* bezeichnet. Die Temperatur der Flamme ist eine sehr hohe, so dass Platin, Kohle, Kalk, Kreide, Thoncylinder darin lebhaft weissglühend werden, und dann ein helles Licht ausstrahlen; man hat deshalb vorgeschlagen, das Wasserstoffgas in der Weise zur Beleuchtung zu verwenden, dass man in die Flammen solche Körper wie Platin u. s. w. bringt, die hellglühend werden und dann Licht ausstrahlen; die Schwierigkeit ist bis jetzt nur, den Wasserstoff hinreichend wohlfeil darzustellen (s. unten S. 581 Drummond's Licht).

Bringt man über die Wasserstoffflamme einen oben geschlossenen Glascylinder oder eine oben und unten offene Glasröhre, so wird die Luftsäule durch die Verbrennung, welche hier in einer Reihe von schnell auf einander folgenden kleinen Explosionen besteht, in rasche Bewegung gesetzt, so dass sich ein Ton bildet, der verschieden hoch oder tief, schwach oder stark ist je nach der Stärke des Gasstromes, der Weite und Höhe des Cylinders, je nachdem man ihn höher oder tiefer hält. Man hat, obgleich die Töne in der Regel nicht rein und wenig harmonisch sind, diesen Apparat als chemische Harmonika (s. d. Art. Bd. III, S. 781) bezeichnet.

So wie durch Hitze lässt sich das Wasserstoffgas auch durch den elektrischen Funken entzünden, wenn man in dem ausströmenden Wasserstoffgas, dort wo es mit Luft in Berührung ist, einen elektrischen Funken überspringen lässt. Hierauf beruht ein früher vielfach ange-

wendetes elektrisches Feuerzeug (s. unter Wasserstofffeuerzeug S. 584).

Viele Körper haben die Eigenschaften, die langsame und selbst die rasche Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei einer noch niedrigeren zu veranlassen. Zerstossenes Glas oder anderes scharfes Pulver soll die langsame Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff bei etwa 345° C. veranlassen. Eigenthümlich ist besonders die Erscheinung bei feinvertheiltem Platin. Wird reiner Platinschwamm an der Luft in einen Strom von Wasserstoffgas gebracht, so wird das Platin zuerst glühend, und entzündet dann das Wasserstoffgas wie jeder andere hellglühende Körper. Diese 1824 von Döbereiner entdeckte Eigenschaft des Platinschwammes ist zur Darstellung der früher so allgemein gebräuchlichen Wasserstofffeuerzeuge (s. S. 584) benutzt. Der reine Platinschwamm entzündet den Wasserstoff noch bei — 2° C.; verschiedene Gase, Ammoniak, Schwefelwasserstoff u. a. m., ebenso feste Körper Staub u. s. w. verringern diese Eigenschaft oder heben sie auf; der Platinschwamm verliert daher der Luft ausgesetzt allmälig bei Gegenwart selbst geringer Mengen der genannten Gase rascher seine Zündkraft; durch Entfernung der fremden Substanzen erhält er sie wieder (s. Platinschwamm Bd. VI, S. 601). Das fein vertheilte Platin zeigt die Fähigkeit Wasserstoff zu entzünden, um so kräftiger je feiner es vertheilt ist. Platinschwarz (s. Bd. VI, S. 602) entzündet daher Wasserstoff so leicht wie Platinschwamm. Reines Filtrirpapier einige Mal mit gelöstem Platin - Salmiak getränkt, und dann getrocknet und verbrannt, giebt fein vertheiltes Platin, welches Wasserstoff leicht nach Pleischl selbst noch bei — 20° C. entzündet.

Aber auch dichteres Platinmetall hat oft die Fähigkeit Wasserstoff leichter zu entzünden als andere Körper. Bringt man sehr feinen und vollkommen reinen spiralförmig aufgewundenen Platindraht schwach erhitzt auf die Oeffnung der Glasröhre, aus welcher Wasserstoffgas strömt, so wird der Platindraht bald glühend und bewirkt dann die rasche Verbrennung des Wasserstoffs. Nach dem Ausblasen bringt sogar der kalte Draht zuerst die langsame und indem er dabei glühend wird die rasche Verbrennung hervor. Faraday hat gezeigt, dass auch Platinblech die Wirkung besitzt, die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu bewirken, wenn seine Oberfläche zuerst durch Erhitzen mit etwas Kalihydrat, dann durch Abwaschen mit Wasser, reiner Schwefelsäure und wieder mit Wasser vollkommen gereinigt ist. Auch eine Platinplatte, welche mehrere Minuten als positive Elektrode zur Zersetzung von Schwefelsäure von 1,336 specif. Gewicht gedient hatte, besass die Fähigkeit die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff zu veranlassen; zersetzt man unter Anwendung solcher Elektroden angesäuertes Wasser, so bewirkt nach Aufhören des elektrischen Stromes die positive Elektrode in Berührung mit Wasserstoff und Sauerstoff deren allmälige Verbindung (Faraday). Die ganz reinen Platinelektroden bewirken selbst

Fig. 25.



wenn sie unter Wasser sind allmälig die Verbindung des über dem Wasser befindlichen Wasserstoff- und Sauerstoffgases (Jacobi [1]).

Auch andere poröse Körper veranlassen die Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff theils rasch theils langsam. Die meisten Körper stehen in dieser Beziehung dem porösen Platin nach, d. h. sie veranlassen die rasche Verbrennung des Wasserstoffs nur wenn ihre Temperatur höher als die gewöhnliche ist. Am nächsten kommt dem Platin das fein vertheilte Iridium, Iridiumschwamm und Iridiummohr (Döbereiner). Auch fein vertheiltes Palladium und Osmium veranlassen schwach erwärmt die Verbrennung. Fein vertheiltes Gold und Silber wirken weniger energisch; doch sind auch ganz reine Gold- und Silberbleche wirksam.

Die unedlen Metalle, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel u. a. bewirken auch im fein vertheilten Zustande erst bei etwa 300° C. die Entzündung von Wasserstoff. Bei dieser oder wenig höherer Temperatur bewirken Glas, Porcellan, Quarz, Bimsstein und andere Körper die langsame Verbrennung des Wasserstoffs; bei eckigen Glasstücken geht die Oxydation von Wasserstoff rascher vor sich als bei runden.

Wasserstoff und Sauerstoff verbinden sich auch langsam, wenn sie mit faulenden organischen Substanzen in Berührung sind; diese Erscheinung beobachtete Bechi auch bei der Morasterde der toskanischen Maremmen. Daher findet sich freier Wasserstoff nicht in merkbarer Menge in der Atmosphäre. Besonders auffallend ist die Fähigkeit des Platinschwamms die Verbrennung des Wasserstoffs zu veranlassen, für welche Erscheinung daher auch verschiedene Erklärungen versucht sind. Dieser poröse Körper absorbirt wie alle porösen Körper Luft und zwar in grosser Menge; nach Döbereiner absorbirt 1 C.C. Platinschwarz 253 C.C. Luft; da das specifische Gewicht desselben etwa $^{3}/_{4}$ von dem des geschmolzenen Platins ist (über 21 das specifische Gewicht des ersteren, 16 das des letzteren), so enthält das Platinschwarz etwa $^{1}/_{4}$ C. C. leeren Raum, in welchem Raum 253 C.C. Luft verdichtet sind; der Sauerstoff ist in dieser wenigstens 1000fachen Verdichtung also dichter als Wasser; in Berührung mit Wasserstoffgas verbindet der so dichte Sauerstoff sich sogleich damit, dadurch wird Wärme frei und so der Platinschwamm glühend und das bewirkt nun die rasche Verbrennung des Wasserstoffs. Diese Erklärung konnte genügen, so lange man diese Eigenschaft der Entzündung des Wasserstoffs nur beim porösen Platin kannte; sie passt aber nicht für Platinblech oder Platindraht. Faraday nimmt an, dass Platin überhaupt auf seiner Oberfläche Wasserstoff und Sauerstoff durch Adhäsion verdichte, wodurch dann Verbindung erfolge; das poröse Platin wirke wegen vergrösserter Oberfläche energischer als Blech oder Draht. Nach de la Rive überzieht sich Platin bei der Berührung mit Luft oder Sauerstoff mit einer dünnen Schicht von Oxyd oder Oxydul; in Berührung mit Wasserstoff und Sauerstoff wird dieses schon bei gewöhnlicher Temperatur abwechselnd durch den ersteren reducirt, durch Sauerstoff wieder oxydirt, dann wieder reducirt; dadurch wird dann bald so viel Wärme frei, dass das Platin glühend wird, und nun die rasche Verbrennung von Wasserstoff erfolgt; je reiner und je grösser die Oberfläche des Metalls, desto leichter tritt diese Wirkung

[1]) Poggend. Annal. Bd. LXX, S. 105 u. 201.

ein, daher besonders leicht bei Platinschwamm oder Platinmohr. Als Beweis für diese Ansicht führt de la Rive an, dass ganz frisch gereinigte Platinplatten als Elektroden angewendet genau 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff geben; lässt man die als negative Elektrode anzuwendende Platte zuerst an der Luft trocknen, so wird sich, wenn sie mit dem negativen Pol verbunden wird, nach Schliessung der Kette erst nach einigen Secunden Wasserstoffentwickelung an dieser Elektrode zeigen, und hier wird dann nicht mehr ganz das doppelte Volum an Wasserstoff erhalten; beide Erscheinungen seien eben durch die zuerst folgende Reduction der dünnen Oxydschicht veranlasst.

Nach Schönbein [1]) wirkt Platinschwamm auf Indigo bleichend, und poröses wie festes Platin färben mit Guajaktinctur geschüttelt diese blau; wie es scheint, bildet sich am Platin rasch Ozon; dadurch lässt sich dann vielleicht die Wirkung von Platin und anderen Metallen auf Wasserstoff erklären, das hier zuerst sich mit dem Ozon verbindet, wodurch so viel Wärme frei wird, um das Platin glühend zu machen und dadurch die rasche Verbrennung des Wasserstoffs einzuleiten (s. unter Ozon Bd. V, S. 856).

Verschiedenartige Umstände können die Oxydation von Wasserstoff veranlassen, und es kann rasche oder langsame Verbrennung stattfinden; unter allen Umständen verbinden sich bei dieser Oxydation immer 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff Wasser bildend. Wird Wasserstoff mit dem halben Volum Sauerstoff gemengt an einer Stelle erhitzt z. B. durch Annäherung eines glühenden Körpers, so pflanzt die Entzündung sich so gut wie momentan durch die ganze Gasmasse hindurch fort, weil sehr viel Wärme frei wird, die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs aber nicht hoch ist; die Verbindung des Wasserstoffs erfolgt unter Licht- und Wärmeentwickelung und heftiger Detonation; daher hat das Gemenge den Namen Knallgas. Findet die Explosion in Glasgefässen statt, so werden diese unfehlbar zertrümmert, wenn sie nicht sehr weite Oeffnungen haben. Um die Heftigkeit der Explosion zu zeigen, kann man Seifenblasen oder Harzblasen (s. Bd. IV, S. 370) mit solchem Knallgas gefüllt entzünden. Füllt man eine Thierblase oder ein grösseres Glasgefäss mit Knallgas, verschliesst die Oeffnung mit einem passenden Kork, durch welchen zwei hinreichend lange und isolirte Leitungsdrähte von einer Batterie hindurchgehen, welche am Polende durch einen feinen Platindraht oder Stahldraht mit einander verbunden sind, und schliesst in gehöriger Entfernung die Kette, oder lässt man durch eine passende Vorrichtung einen elektrischen Funken zwischen den Polen in dem Gasgemenge selbst überspringen, so erfolgt die Explosion mit äusserster Heftigkeit.

Die Detonation des Knallgases ist am heftigsten bei Anwendung von genau 2 Vol. Wasserstoff auf 1 Vol. Sauerstoff. Mengt man dem Knallgase ein indifferentes Gas bei, so ist die Explosion um so schwächer, je stärker das Gas verdünnt ward; nimmt man daher statt Sauerstoff atmosphärische Luft, auf 2 Vol. Wasserstoff 5 Vol. Luft, so ist die Explosion viel schwächer, so dass starke Flaschen nicht dadurch zersprengt werden. Auch im luftverdünnten Raum ist die Explosion weniger heftig (s. unter Analyse, volumetr. für Gase 2. Aufl. Bd. I,

[1]) Poggend. Annal. Bd. XLVI, S. 489.

S. 933). Ebenso wird, wenn man einen grossen Ueberschuss von Wasserstoff oder von Sauerstoff nimmt, die Explosion weniger heftig.

Sowie durch Hitze wird reines Knallgas auch durch den elektrischen Funken leicht entzündet, und zwar erfolgt die Verbrennung dann so gut wie gleichzeitig durch die ganze Masse. Verdünnt man das Knallgas hinreichend mit anderen Gasen, so verbinden sich nur die kleinen Mengen Sauerstoff und Wasserstoff, auf welche der elektrische Funke unmittelbar einwirkte. Man kann daher annehmen, dass beim Durchschlagen eines elektrischen Funkens überhaupt zunächst nur an der Berührungsstelle mit dem Funken Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff erfolgt, dass aber durch die dabei freiwerdende Wärme dann das übrige Gas verbrennt. Nach Davy verpufft 1 Vol. Knallgas nicht mehr wenn es mit $^1/_2$ Vol. Kohlenoxyd oder ölbildendem Gas, 1 Vol. Sumpfgas, 2 Vol. Ammoniak, 3 Vol. Kohlensäure, 8 Vol. Wasserstoff, 9 Vol. Sauerstoff, oder 10 Vol. Luft gemengt ist. Um die Kraft der Explosion von Knallgas zu zeigen, dient die sogenannte elektrische Pistole (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 753).

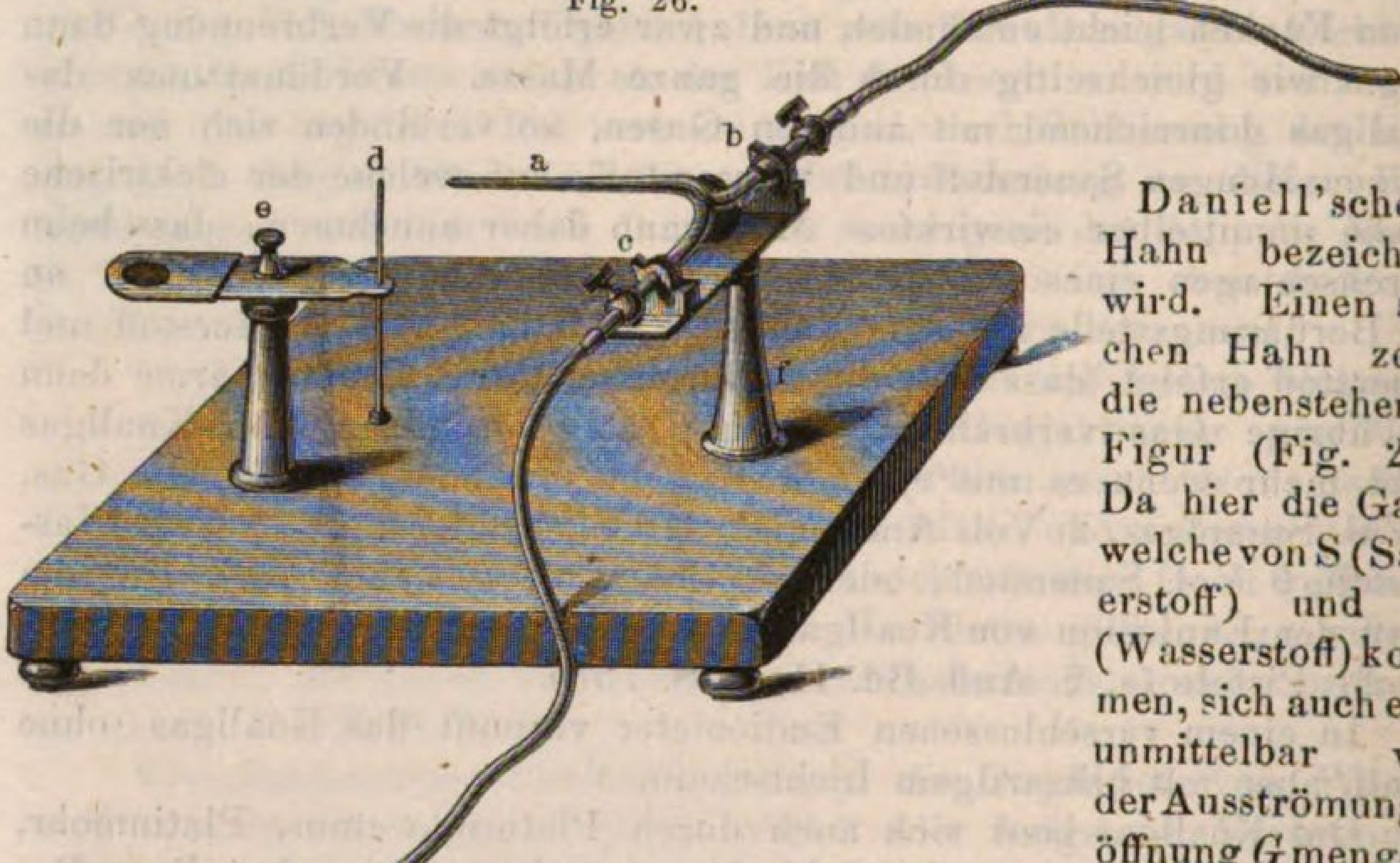
In einem verschlossenen Eudiometer verpufft das Knallgas ohne Knall, aber mit blitzartigem Lichtschein.

Das Knallgas lässt sich auch durch Platinschwamm, Platinmohr, Platindraht oder reines Platinblech entzünden, unter denselben Bedingungen wie diese Körper die Entzündung des Wasserstoffgases in der Luft bewirken.

Wird reines Platin in reines Knallgas gebracht, so wird es zuerst glühend, und dann erfolgt die Verbrennung unter Explosion. Wird das Knallgas mit hinreichend indifferentem Gas gemengt, so findet nur noch die langsame Verbrennung des Wasserstoffs am Platin statt; oder bei starker Verdünnung des Gases zeigt das Platin überhaupt keine Einwirkung mehr. Die Heftigkeit der Einwirkung des Platins auf Knallgas wird auch durch Mengung des Platinschwammes mit indifferenten Körpern gemindert; mengt man Platinsalmiak mit hinreichend Thon und Wasser zu Kugeln, und glüht das Gemenge gelinde, so erhält man Platin-Thonkugeln, welche in Knallgas gebracht die allmälige Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoffgas ohne Explosion bewirken, besonders wenn statt reinen Sauerstoffs atmosphärische Luft beigemengt ist. Wird ein gewöhnliches Gasometer mit Knallgas gefüllt und das nach Oeffnung des Hahns ausströmende Gas hier entzündet, so schlägt unfehlbar die Entzündung von der Spitze in kurzer Zeit in das Gasometer zurück, und die Verbrennung der ganzen Masse findet dann hier unter heftiger und gefahrvoller Explosion statt. Wenn man daher Knallgas verbrennen will, so sind gewisse Vorsichtsmaassregeln nöthig, damit nicht die ganze Gasmasse auf ein Mal verbrennt. Solche Apparate sind als Knallgasgebläse bezeichnet; man hat verschiedene der Art von Hare, Newman und Clarke u. A. (s. unter Löthrohrgebläse Bd. IV, S. 976 ff.). Da Knallgas durch starkes Zusammenpressen sich verbinden kann, und dann begreiflich mit grosser Heftigkeit explodirt, so erfordern solche Apparate doch immer noch Vorsicht. Das sicherste Verfahren ist die Anwendung einer Vorrichtung mit zwei Hähnen, durch welche die getrennten Gase erst dicht vor der Entzündungsstelle zusammengeleitet werden (a. a. O. Fig. 283 S. 976 und Fig. 26 folg. Seite), während Wasserstoff und Sauerstoff in getrennten Gasometern aufbewahrt werden, daher die Entzündung in

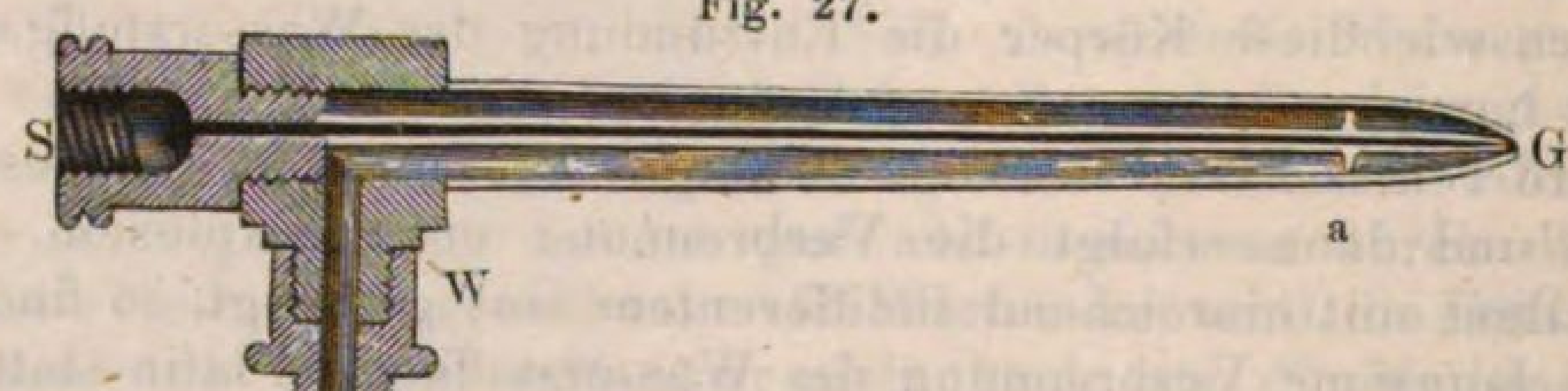
diese nicht zurückschlagen kann. Auf einem ähnlichen Princip beruht der eigenthümliche Doppelhahn von Mangham, der gewöhnlich als

Fig. 26.



Daniell'scher Hahn bezeichnet wird. Einen solchen Hahn zeigt die nebenstehende Figur (Fig. 27). Da hier die Gase, welche von S (Sauerstoff) und W (Wasserstoff) kommen, sich auch erst unmittelbar vor der Ausströmungsöffnung *G* mengen,

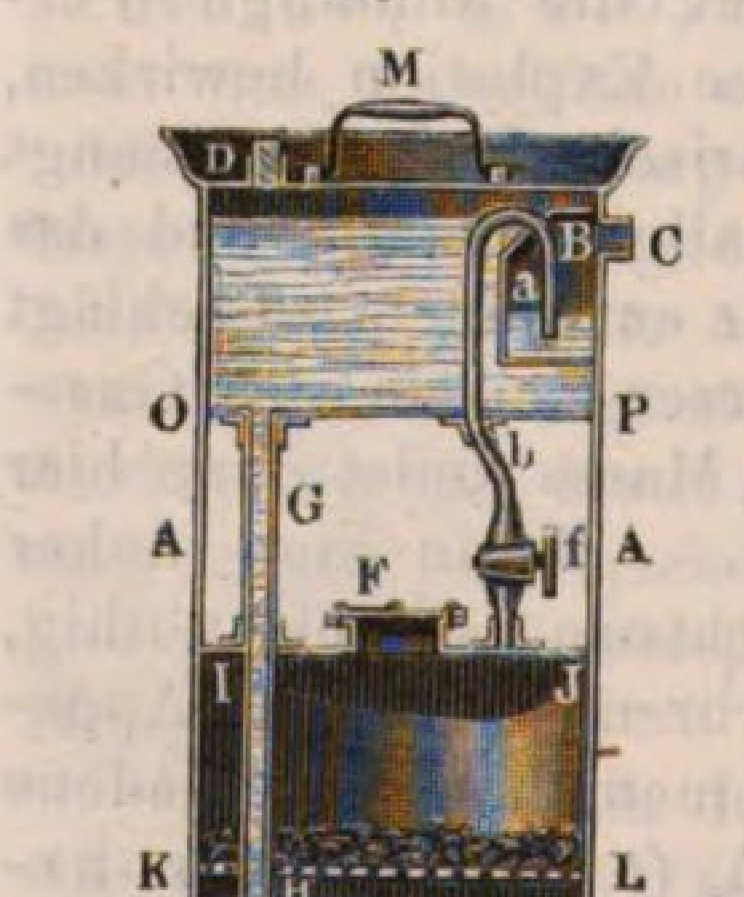
Fig. 27.



ist ein Zurückschlagen über Flammen in die Gasometer nicht möglich.

Zum Löthen mit der Knallgasflamme wendet man jetzt häufig nach dem zuerst von Desbassayns de Richemond gemachten Vorschlag einen Wasserstoffgaserzeugungsapparat an, der nach dem früher

Fig. 28.



(S. 573) beschriebenen Princip construirt ist; er ist von Blei oder besser von Kupfer mit Blei doublirt. Der Apparat besteht aus zwei Theilen; in den unteren Theil bringt man durch die Oeffnung *F* auf den durchlöcherten falschen Boden *KL* Zink in Stücken. Ist dann die Oeffnung *F* durch eine Platte mittelst Schrauben luftdicht geschlossen, und sind auch die Hähne geschlossen, so füllt man durch die Oeffnung *D* den oberen Theil des Apparats *OPC* mit verdünnter Schwefelsäure (1 Gew.-Thl. Säure auf 6 bis 8 Thle. Wasser). Nach Oeffnung des Hahns *f* geht die Säure durch das Rohr *GH* zu dem Zink, es entwickelt sich Wasserstoffgas, welches durch das Rohr *ba* entweicht, indem es bei *a* durch das kleine Gefäss *B* austritt, in welchem das Gasleitungsrohr durch etwas Flüssigkeit abgesperrt ist, damit nie Luft in das untere Reservoir dringen kann. Das Gas tritt dann durch das Rohr in das Löthrohr, während von der anderen Seite dabei die nöthige Menge Luft mittelst eines Blasebalgs hinzugeblasen wird; die Erfahrung des Arbeiters hilft ihm aus dem Ansehen der Flamme und ihrer Wirkung hier das richtige

Verhältniss von Luft zu treffen und zu erkennen. *M* ist ein Handgriff zum bequemen Tragen des Apparats.

Statt des Wasserstoffs wendet man in neuester Zeit häufig Steinkohlenleuchtgas an, besonders da jetzt die vulkanischen Kautschukröhren erlauben das Gas an beliebige Punkte zu leiten.

Die Hitze, welche sich beim Verbrennen von Knallgas entwickelt, ist sehr hoch, es schmilzt Platin, Quarz und Pfeifenthon; Deville nimmt an, dass die Temperatur aber nicht 2500°C. erreicht. Deville hat einen Knallgasapparat construirt, mit welchem es ihm möglich ist, selbst grössere Mengen Platin auf einmal zu schmelzen, sogar bis zu 200 Pfund [1]). Zum Schmelzen dienen Tiegel von gebranntem Kalk; das Knallgas-Löthrohr ist nach dem Princip des Daniell'schen Hahns (s. S. 580) construirt; die Enden sind von Platin [2]). 1 Grm. Wasserstoff entwickelt beim Verbrennen 34462 Wärmeeinheiten (s. S. 452).

So hoch die Temperatur des brennenden Knallgases ist, so schwach ist dennoch die Lichtentwickelung der Flamme, weil gar kein fester Körper darin vorhanden ist; bringt man einen starren Körper hinein, der nicht vergast, Platin, Thon, Kohle, so wird dieser entsprechend der hohen Temperatur hellglühend und strahlt dann entsprechend helles Licht aus. Drummond wendet gebrannten Kalk an, weil dieser in der Hitze der Knallgasflamme nicht schmilzt; die Einrichtung ist so, dass die Flamme auf einen Kalkcylinder geleitet wird, der häufig durch ein Uhrwerk spiralförmig um seine Axe auf und ab bewegt wird, um nicht denselben Punkt zu lange zu erhitzen, und um eine grössere leuchtende Fläche zu erhalten.

Debray [3]) hat einen Apparat der Art angegeben, der für manche Zwecke ganz passend ist. Die Gase, Sauerstoff und Wasserstoff mengen sich in dem Löthrohr (Fig. 29), und die Flamme erhitzt den Kalkcylinder, welcher sich in dem oberen Raum des Stativs befindet, und mit dem oberen Theil desselben höher oder niedriger gestellt werden kann.

Fig. 29.



Man hat dieses „Drummond'sche Licht" oder das „Hydrogen-Oxygengas-Licht" wohl zum Beleuchten von Leuchtthürmen als Signallicht für Dampfschiffe [4]), besonders zur Beleuchtung mikroskopischer Objecte (Hydrogen-Oxygen-Mikroskop), sowie zur Beleuchtung der bekannten Nebelbilder (*dissolving views*) benutzt; nach Figuier und Foucault ist die Helligkeit dieses Lichtes zum Sonnenlicht = 1 : 146. Jetzt wird häufiger als das Knallgas-Licht wohl das elektrische Licht verwendet.

Der Wasserstoff verbindet sich leichter

[1]) Nach Deville erfordert die Schmelzung von 100 Kil. Platin 10 Cubikmeter Sauerstoffgas und die entsprechende Quantität des aus Wasserdampf mit glühender Kohle erhaltenen Gemenges von Wasserstoff mit Kohlenoxyd. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. 56, p. 420; dazu die Abbildungen auf Pl. II, Fig. 7, 8 und 10.

[3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXV, p. 332; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXVI, S. 344.

[4]) Bei einem Versuch wo das Licht sich in dem Brennpunkte eines parabolischen Scheinwerfers befand, war es in einer Entfernung von 3 deutschen Meilen sichtbar.

als mit gewöhnlichem Sauerstoff mit Ozon; die Verbindung erfolgt allmälig schon bei gewöhnlicher Temperatur. Der Wasserstoff hat ferner die Fähigkeit vielen Oxyden den Sauerstoff zu entziehen, sie zu desoxydiren oder zu reduciren, indem der Sauerstoff der Oxyde sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet. Wir wenden daher den Wasserstoff zur Reduction mancher Oxyde an wie der Oxyde von Eisen, Kupfer, Blei, Zink u. a. m. Um hier ganz reine Metalle zu erhalten, müssen die Oxyde rein, und muss der Wasserstoff frei von Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Chlorwasserstoff u. s. w. sein, weil sich sonst Schwefelmetall u. s. w. bildet. Manchen Metalloxyden entzieht der Wasserstoff nur einen Theil ihres Sauerstoffs, andere werden dadurch nicht verändert; Manganoxyd wird zu Manganoxydul, Uranoxyd zu Uranoxydul, Vanadoxyd zu Vanadoxydul u. s. w.; der Thonerde, den Erdalkalien und Alkalien entzieht der Wasserstoff auch bei heftiger Glühhitze keinen Sauerstoff.

Die Reduction mancher Oxyde mit Wasserstoff kann man benutzen, um feinvertheilte Metalle darzustellen, so erhält man aus Eisenoxyd oder Kupferoxyd feinvertheiltes pulveriges Eisen oder Kupfer.

Der gewöhnliche Wasserstoff reducirt Silberlösungen nicht bei gewöhnlichem Druck; bei verstärktem Druck findet aber Abscheidung von Silber statt, theils als Pulver theils als zusammenhängendes Häutchen; so aus salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Silber und Chlorsilber-Ammoniak (Beketoff [1]).

Der Wasserstoff reducirt im *status nascens* noch viele andere Sauerstoffverbindungen, so wird Salpetersäure zu Ammoniak (z. B. beim Auflösen von Zinn oder Zink in verdünnter Salpetersäure), so bewirkt Eisen oder Zink mit verdünnter Säure übergossen in Berührung mit Chromsäure, Uranoxyd, Vanadoxyd, Wolframsäure, Molybdänsäure, Wismuthoxyd u. a. m. die Bildung niedrigerer Oxydationsstufen, Chromoxyd, Uranoxydoxydul, Wolframoxydoxydul u. a. m.

Auch die Nitroverbindungen werden durch Wasserstoff im Entstehungsmoment reducirt, so z. B. wird Nitrobenzol $C_{12}H_5NO_4$ durch Einwirken von Eisen und Essigsäure zu Anilin $C_{12}H_7N$; salpetrigsaures Aethyl $C_4H_5O.NO_3$ giebt Ammoniak und etwas Aethylamin C_4H_7N und NH_3. Ebenso werden viele andere organische Körper durch nascirenden Wasserstoff in mannigfacher Weise reducirt.

Der Wasserstoff hat besonders grosse Verwandtschaft zum Chlor und zum Brom; er verbindet sich mit beiden durch Erhitzen, mit ersterem schon unter Einwirkung von Licht; eine Wasserstoffflamme brennt in Chlorgas mit bläulichweisser Flamme zu Chlorwasserstoff, in Bromdampf zu Bromwasserstoff, in Joddampf verlischt sie ohne Bildung von Jodwasserstoff. Bromdampf mit Wasserstoff gemengt über erhitzten Platinschwamm geleitet bildet Bromwasserstoff; etwas schwieriger bildet sich in solcher Weise Jodwasserstoff. Wird Schwefeldampf oder Selendampf mit Wasserstoff über Bimssteinstücke die auf 400°C. erhitzt sind geleitet, so bildet sich Schwefelwasserstoff oder Selenwasserstoff. Beim Ueberspringen des Inductionsfunkens zwischen Kohlenspitzen in Wasserstoffgas verbinden sich beide Körper direct zu Acetylen (Berthelot [2]).

[1]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 442; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 312. — [2]) Compt. rend. T. LIV, p. 640; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 212.

Mit manchen Körpern verbindet Wasserstoff sich im Entstehungsmoment so mit Schwefel, Arsen, Antimon u. a.

Der Wasserstoff reducirt beim Erhitzen auch viele Chloride so die von Eisen, Nickel, Kobalt u. a. unter Abscheidung von Metall und Bildung von Salzsäure; einigen Chloriden wird nur ein Theil des Chlors entzogen, so wird das Chromchlorid zu Chlorür. Ebenso werden manche Sulfide dadurch zu Metall reducirt, wie Schwefelantimon. Solche Reductionen erfolgen oft besonders leicht durch Wasserstoff im Entstehungsmoment d. h. in gleichzeitiger Berührung des reducirbaren Körpers mit Zink und verdünnter Säure. In dieser Weise reducirt Wasserstoff auch manche organische Verbindungen, so den Anderthalb-Chlorkohlenstoff $C_4 Gl_6$ zu Einfach-Chlorkohlenstoff $C_4 Gl_4$; den Chlorkohlenstoff $C_2 Gl_4$ zu Chloroform $C_2 H Gl_3$.

Die Verbindungen des Wasserstoffs mit verschiedenen elektronegativen Körpern Chlor, Schwefel u. s. w. sind Säuren (sogenannte Wasserstoffsäuren s. unter Säuren Bd. VII, S. 24); die Verbindung von Wasserstoff mit Stickstoff das Ammoniak ist eine Base oder wird durch Bindung von Wasser dazu; dem Ammoniak schliessen sich die Verbindungen von Wasserstoff mit Phosphor, Arsen und Antimon an. Besonders zahlreich sind die Verbindungen des Wasserstoffs mit Kohlenstoff die Kohlenwasserstoffe, welche Verbindungen von mannigfacher Zusammensetzung, in grosser Zahl oft isomer oder polymer, der organischen Chemie angehören.

Verbindungen des Wasserstoffs mit den Metallen sind noch wenig bekannt; mit Antimon verbindet er sich wenn beide im Entstehungsmoment zusammenkommen; die Verbindung von Wasserstoff und Kupfer lässt sich nicht direct darstellen; die Verbindungen anderer Metalle sind noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Bei der Bestimmung des Wasserstoffgehalts von Wasserstoffverbindungen verfährt man in der Regel so, dass man den Wasserstoff durch Verbrennung in Wasser verwandelt, und dessen Gewicht durch Auffangen in Chlorcalcium oder Schwefelsäure bestimmt; in gleicher Weise bestimmt man den Wasserstoff in organischen Verbindungen (s. Analyse, organische 2. Aufl. Bd. I, S. 847). In Gasgemengen wird der Wasserstoff durch Verpuffen mit Sauerstoff und Absorption des gebildeten Wasserdampfs bestimmt (s. Analyse, volumetrische für Gase 2. Aufl. Bd. I, S. 967.

Anhang.

Activer Wasserstoff, Elektrisch-erregter Wasserstoff, Ozon-Wasserstoff. Osann[1]) hat durch eine Reihe von Versuchen nachzuweisen gesucht, dass der elektrolytisch abgeschiedene Wasserstoff andere Eigenschaften habe, als der gewöhnliche aus Zink mit verdünnter Säure dargestellte Wasserstoff, dass er namentlich stärker reducirend wirke, kurz dass er eine allotropische Modification des gewöhnlichen Wasserstoffs sei, und sich zum gewöhnlichen Wasserstoff etwa verhalte wie das Ozon zum gewöhnlichen Sauerstoff; er nennt ihn daher Ozon-Wasserstoff. Er nimmt an, dieser Körper habe ein kleineres Atomgewicht als gewöhnlicher Wasserstoff ungefähr 0,66.

[1]) Verhandl. d. Würzburg. Gesellsch. Bd. V, S. 30; Bd. IX, S. 182; Bd. X, S. 3; Pharm. Centralbl. 1852, S. 403; Chem. Centralbl. 1858, S. 679 u. 949; 1859, S. 372; Jahresber. 1853, S. 316; 1857, S. 81; 1858, S. 64; 1859, S. 66; 1860, S. 60.

Nach Osann wird dieser Wasserstoff erhalten durch Elektrolyse von Wasser, welches mit 1/6 frisch destillirter Nordhäuser Schwefelsäure verdünnt ist. Auch bei Einwirkung von amalgamirtem Zink auf gelöstes neutrales schwefelsaures Zink soll sich Ozon-Wasserstoff bilden. Wenn man feuchten Platinschwamm in einem Strom Wasserstoff in der Wärme trocknet, und dann in diesem Strom erkalten lässt, oder wenn man reine Kohle als negative Elektrode in verdünnte Schwefelsäure bringt, so sollen diese Körper jetzt Ozon-Wasserstoff enthalten. Dieser Wasserstoff gemengt mit reinem Wasserstoff (Osann fand in 100 Vol. Gas nur 1,3 Vol. Ozon-Wasserstoff) soll säuerlich riechen, eingeathmet zum Husten reizen; mit einer Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Silber in Berührung scheidet es metallisches Silber ab; aus einem Gemenge von Ferridcyankalium mit Eisenchlorid scheidet er durch Reduction Berlinerblau ab.

Magnus[1]) fand nicht, dass der durch die Elektrolyse von verdünnter reiner Schwefelsäure erhaltene Wasserstoff besonders reducirende Eigenschaften habe; er fand nicht, dass er schwefelsaures Silber reducire; er fand, dass die als negative Elektrode verwendete Kohle Silbersal nur dann reducire, wenn sie Schwefelwasserstoff oder metallisches Eisen enthalte. Da Osann seine Resultate nur dann erhielt, wenn er frisch destillirte Nordhäuser Schwefelsäure mit Wasser verdünnte, so ist es wahrscheinlich, dass der damit erhaltene Wasserstoff unrein war. *Fe.*

Wasserstoffantimon, syn. **starrer Antimonwasserstoff** (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 143).

Wasserstoffarsen, **fester Arsenwasserstoff** (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 332). Beim Auflösen einer Legirung von 5 Thln. Zink und 1 Thl. Arsen in Salzsäure bleibt gelber fester Wasserstoffarsen As_2H zurück (Wieherhold[2]).

Wasserstoffbasen. Wie den Sauerstoffsäuren die Wasserstoffsäuren (s. Bd. VII, S. 24) stellte man auch früher wohl schon den Sauerstoffbasen d. i. den basischen Metalloxyden als „Wasserstoffbase" das Ammoniak gegenüber; dazu wären dann auch die gepaarten Ammoniake zu rechnen so wie manche Kohlenwasserstoffe, welche sich auch mit Chlorwasserstoff u. s. w. verbinden [3]).

Wasserstoffbromid, Wasserstoffchlorid, Wasserstoffjodid, s. **Brom-Chlor-Jodwasserstoff** u. a. m.

Wasserstoffeisencyanür, syn. **Ferrocyanwasserstoff** (Bd. III, S. 88.)

Wasserstofffeuerzeuge. Man hat verschiedene Apparate um Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu entzünden. Im Jahre 1824 entdeckte Döbereiner die merkwürdige Eigenschaft des Platinschwammes in der Luft zu erglühen, wenn man einen Strom Wasserstoffgas darauf leitet und diesen zu entzünden. Um stets Wasserstoffgas vorräthig zu haben und in dem Maasse als dasselbe verbraucht wird frischen zu entwickeln, bedient man häufig sich

[1]) Poggend. Annal. Bd. CVI, S. 555. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CXVIII, S. 615. — [3]) Vergl. Geuther, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVIII, S. 157.

des in Fig. 30 dargestellten Apparates. Auf einem cylindrischen Gefässe *c c*, welches mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt ist, sitzt ein in seiner Mitte durchbohrter nicht luftdicht schliessender Metalldeckel. Unter der Durchbohrung ist eine Hülse vorhanden, in welche der Hals der Flasche *b* mit abgesprengtem Boden luftdicht eingekittet ist. Ein am Deckel angehängter Blei- oder Kupferdraht trägt einen Zinkcylinder. Nach oben mündet die Durchbohrung des Deckels in einen Hahn, der durch eine Feder so lange geschlossen erhalten wird, als man dieselbe nicht durch Niederdrücken des Griffes *e* aufhebt. Wird dadurch der Hahn geöffnet, so kann das Wasserstoffgas, welches sich in der Flasche *b* angesammelt hat, durch eine feine Oeffnung gegen den horizontalen Cylinder *f* ausströmen. Dieser dient als Träger für Platinschwamm, welcher durch die stattfindende Vereinigung des auströmenden Wasserstoffes und des Sauerstoffs der umgebenden Luft bald erglüht und dadurch den Wasserstoffstrom entzündet.

Fig. 30.



Um den Platinschwamm leicht aufstellen zu können, pflegt man einen Ring von hartem Eisendraht zu biegen, der so gross ist, dass er sich federnd in den an beiden Enden offenen Cylinder *f* schieben lässt. Ueber diesen Ring spannt man drei ganz feine Platindrähte und lässt auf diese einen Tropfen eines steifen Breies von gut ausgewaschenem noch feuchtem Platinsalmiak fallen. Diesen trocknet man langsam und erwärmt alsdann nur sehr allmälig, zuletzt so stark, dass der Platinschwamm deutlich glüht und alles Flüchtige verjagt ist, indem man den Ring mit einer Pincette über die Spitze einer Spirituslampe hält.

Der Platinschwamm wird leicht unfähig, die Entzündung des Wasserstoffgasstromes zu bewirken, wenn er durch Staub verunreinigt wird, durch Condensation von Ammoniak und viele andere Gase, oder durch die Zinkvitriollösung. Man hat deshalb recht zweckmässig mit der verlängerten Spitze von *e* ein kleines Hütchen verbunden, welches bei geschlossenem Hahn den Cylinder *f* bedeckt, sich aber erhebt, sobald man den Griff *e* niederdrückt.

Das Zink, welches zur Wasserstoffgasentwickelung dient, darf weder merkbar Schwefel noch Arsen enthalten, weil die Wasserstoffverbindungen dieser Körper dem Wasserstoffgase sich beimengen und beim Verbrennen den Platinschwamm verderben. Das geschmolzene Zink wird beim Giessen der Zinkcylinder durch Einwerfen von Zinkstücken soweit abgekühlt, dass noch ein Stückchen ungeschmolzen bleibt, weil verdünnte Säure auf kalt gegossenes Zink weit energischer einwirkt, als auf überhitzt ausgegossenes. Die verdünnte Schwefelsäure bereitet man durch Vermischen von 10 Gew.-Thln. Wasser mit höchstens 1 Gew.-Thl. englischer Schwefelsäure. Man bringt das Gemisch erst nach vollständigem Erkalten in das Gefäss *c* und füllt es damit soweit an, dass wenn die Glocke *b* mit Luft gefüllt eingesetzt ist, die Säure 1 bis $1^1/_2$ Zoll von dem Deckel entfernt bleibt. Die Schwefelsäure muss aus Gründen frei von Arsen und schwefliger Säure sein.

Wenn man die Luft enthaltende Glocke *b* mit dem Deckel aufgesetzt hat, nachdem *c* hinreichend mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt

ist, stellt man zwischen die Ausströmungsöffnung, von der man die feine Spitze abgeschraubt hat, und den Cylinder, welcher den Platinschwamm trägt, ein Blatt Papier und öffnet dann erst den Hahn. Auf diese Weise kann das ausströmende Gemenge von Luft und Wasserstoff sich nicht entzünden und explodiren.

Sobald die Säure bis über den Zinkblock gestiegen ist, schliesst man den Hahn, lässt soviel Wasserstoff entwickeln, dass die Säure aus *b* herausgedrückt ist, öffnet nun wieder den Hahn und wiederholt dies Verfahren drei- bis viermal, um sich überzeugt halten zu dürfen, dass kein Knallgas mehr in *b* enthalten ist. Es ist nicht gut den Hahn längere Zeit offen zu lassen, weil die Gasentwickelung sonst sehr stürmisch wird, Wasserdampf und Säuretröpfchen von dem ausströmenden Wasserstoffgas mit bis in den Hahn gerissen werden, diesen beschmutzen und anätzen. Dann erst schraubt man auf die Ausströmungsöffnung die feine Spitze, welche abgenommen wurde, um ihre Verunreinigung zu vermeiden, die bei der ersten raschen Gasentwickelung unfehlbar eintritt. Die mehrmalige rasch aufeinanderfolgende Gasentwickelung pflegt stürmisch zu sein und Wärme zu entwickeln. Man lässt jetzt den Apparat $^1/_2$ Stunde stehen, bis er ganz abgekühlt ist und dann erst den Wasserstoffstrom durch kurzes Oeffnen des Hahns auf den Platinschwamm strömen. Häufig wird man das erste Mal den Wasserstoff anzünden müssen, wenn der Platinschwamm lange nicht ausgeglüht ist.

In Räumen, wo viel geraucht wird, oder in Zimmern, welche in der Nähe von Ställen sich befinden, pflegen die im Platinschwamm sich verdichtenden Gase seine Wirksamkeit bald zu vernichten. Durch Ausglühen über der äussersten Spitze einer Spirituslampe pflegt er wieder brauchbar zu werden. Ein zu starkes Ausglühen vor dem Löthrohre ist nicht zu empfehlen, der Platinschwamm springt leicht theilweise dabei ab und kann zu dicht werden, jedenfalls darf das Ausglühen nicht in dem gewöhnlich von Messing dargestellten Cylinder stattfinden, es entstehen dann sehr leicht Zinkdämpfe, die den Platinschwamm sofort gänzlich verderben. Mit Staub verunreinigter Platinschwamm ist manchmal herzustellen, wenn man ihn mit starker Salpetersäure befeuchtet und dann ausglüht. Zuweilen enthält der unwirksam gewordene Platinschwamm Zink, aus dem durch das Wasserstoffgas mit fortgerissenen schwefelsauren Zink; man erhitzt dann den Platinschwamm mit concentrirter Schwefelsäure, und wäscht die Säure vollständig mit heissem Wasser aus (Mohr[1]).

Wenn man aus ganz feinem Platindraht eine Art Pinsel macht, diesen in einen Brei von Platinsalmiak taucht und etwas abschwenkt, so dass nicht ein dichter Schwamm beim Ausglühen entsteht, sondern nur locker zwischen den Drähten haftet, so dass der Wasserstoffstrom durchblasen kann, erhält man Platinschwamm in geeigneter Form.

Man hat die Zündmaschinen zuweilen so eingerichtet, dass nach dem Oeffnen des Hahns der brennende Wasserstoff eine Kerze entzündet, oder man hat ihnen zuweilen auch äusserlich eine andere Form gegeben. Fig. 31 *b* ist eine Kugel, oben mit einem Stöpsel versehen, in den eine Rinne eingefeilt ist, damit er nicht luftdicht schliessen kann, unten mit einem langen dünnen Halse, der oben bei *c* luftdicht in den Behälter *v* eingeschmirgelt ist, an seinem spitzen Ende den hohlen Zinkcylinder *z* aufgesteckt erhält, welcher dadurch festgehalten wird,

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVIII, S. 55.

dass zwei kleine Löcher horizontal durch die Röhre von *b* am untersten Ende gebohrt sind, durch welche man einen Bleidraht steckt auf dem der Zinkcylinder ruht. Man giesst soviel verdünnte Säure in *v*, dass dieselbe nicht ganz bis an den Zinkcylinder reicht, setzt dann *b* in *c* fest auf, indem man den Hals mit etwas Talg bestreicht und füllt dann *b* fast ganz mit verdünnter Säure an. *r* ist der Hahn, *t* die feine Spitze, durch die man nach Entfernung der Luft den reinen Wasserstoff auf den davor aufgestellten Platinschwamm ausströmen lassen kann.

Fig. 81.



Man hat den Zündmaschinen nun vielfach andere Formen gegeben, sie sind meistens nach dem gleichen Princip construirt. Mohr[1]) hat eine Zündmaschine ohne Hahn beschrieben.

Bevor man die Eigenschaften des Platinschwammes kannte, wandte man den elektrischen Funken zur Entzündung des Wasserstoffstromes an. Den eben beschriebenen Wasserstoffapparat stellte man auf ein Kästchen, in welchem sich ein Elektrophor (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 692) befand, über demselben war ein Knöpfchen angebracht, welches an einem Draht befestigt war, der durch die Oberseite des Kastens geführt, davon aber durch ein Glasröhrchen isolirt war und in einer Spitze endigte, ungefähr an der Stelle, wo die Figur den Platinschwamm zeigt. Etwa eine Linie entfernt davon befand sich die Spitze eines zweiten Drahtes, der mit dem Bodenteller des Elektrophors in leitender Verbindung stand. Der Hahn war so eingerichtet, dass wenn man ihn öffnete, um Wasserstoff ausströmen zu lassen, dadurch eine Schnur angezogen wurde, welche den Deckel des Elektrophors hob und mit dem isolirten Knöpfchen in Berührung brachte. Der zwischen den Drahtspitzen im Wasserstoffstrom überspringende Funken entzündete jenen.

Durch zeitweiliges Peitschen des Elektrophors mit einem Fuchsschwanz verstärkte man seine elektrische Spannung. Die Unbrauchbarkeit des Apparates in feuchter Luft hat ihn obsolet werden lassen, obwohl er unter günstigen Umständen nicht öfter versagte als die Döbereiner'schen Zündmaschinen, die ihrerseits durch die Phosphorzündhölzer fast ganz ausser Gebrauch gekommen sind. *V.*

Wasserstoffgaslampen, syn. Wasserstofffeuerzeuge.

Wasserstoffhyperoxyd. Wasserstoffsuperoxyd, oxydirtes Wasser, Sauerstoffwasser, *Deutoxyde d'hydrogène*, *Eau oxygenée* wurde (1818) von Thénard[2]) entdeckt. — Es hat die Formel HO_2 oder H_2O_4; oder enthält 1 Vol. Sauerstoff auf 1 Vol. Wasserstoff.

Das Wasserstoffhyperoxyd enthält die Elemente von Sauerstoffgas

[1]) Ebend. Bd. XXIII, S. 228.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. VIII, p. 306; T. IX, p. 51, 94, 314 u. 441; T. X, p. 114 u. 335; T. XI, p. 85, 208; T. L, p. 80; zum Theil auch in Schweigg. Journ. Bd. XXIV, S. 257; Bd. LXV, S. 439; auch Trommsd. Neues Journ. d. Pharm. Bd. III, S. 1, 60, 72 u. 80; Bd. III, S. 2, 373 u. 378; Bd. IV, S. 2, 37 u. 40; auch Gilb. Annal. Bd. LXIV, S. 1; Thénard, Traité de chim. ed. 4. T. II, p. 41.

und Wasser, es hat aber bis jetzt aus diesen beiden Bestandtheilen, so wie aus den Elementen Wasserstoff und Sauerstoff nicht dargestellt werden können. Es ist ein im reinem Zustande nicht bekannter Körper, der besonders nach Schönbein's Untersuchungen sehr häufig bei Zersetzungen auftritt, aber meistens leicht wieder zerfällt.

Nach Schönbein soll sich dieses Hyperoxyd im Harn finden. — Es bildet sich bei der Zersetzung der Hyperoxyde von Kalium, Natrium, Barium, Strontium oder Calcium mit wässerigen Säuren. Der überschüssige Sauerstoff des Metallhyperoxyds tritt dabei an einen Theil des Wassers und verwandelt diesen in Wasserstoffhyperoxyd (Thénard). Es entsteht auch bei der Elektrolyse von schwefelsäurehaltigem Wasser, indem sich Sauerstoff (nach Schönbein Antozon) mit Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd verbindet. Die Bildung desselben wird begünstigt durch vermehrte Concentration der Säure, durch niedere Temperatur, starke Ströme und kleine Polflächen [1]). Weiter entsteht das Hyperoxyd bei vielen, wahrscheinlich sogar bei allen durch feuchten Sauerstoff bewirkten langsamen Oxydationen. So bildet es sich, wenn man erhitztes Platin in die Luft einer Flasche hält, auf deren Boden sich dünne Schichten von Wasser und Aether befinden; der Aetherdampf verbrennt hierbei langsam und neben Ozon in der Luft lässt sich in der Flüssigkeit Wasserstoffhyperoxyd nachweisen (Schönbein [2]). Ebenso bildet es sich beim Hindurchleiten von Ozon durch Aether (v. Babo [3]).

Auch unter dem Einfluss des Lichts bildet Sauerstoff mit Aether bei gewöhnlicher Temperatur neben Ameisensäure Wasserstoffhyperoxyd (Schönbein).

Antozon bildet mit Wasser Wasserstoffhyperoxyd. Leitet man z. B. den antozonhaltigen Sauerstoff, welcher sich bei vorsichtigem Einbringen von Bariumhyperoxyd in Schwefelsäuremonohydrat entwickelt, durch Wasser, oder zerreibt man den antozonhaltigen riechenden Wölsendorfer Flussspath unter Wasser, so kann in dem letzteren Wasserstoffhyperoxyd nachgewiesen werden. Von dem bemerkten Flussspath lieferten bei einem Versuch 5 Grm. 2,125 Milligr. des Hyperoxydes, Schönbein [4]). — Terpentinöl und Bittermandelöl, obwohl antozonhaltig, liefern mit Wasser geschüttelt kein Wasserstoffhyperoxyd (Schönbein).

Besonders merkwürdig ist die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei den durch feuchten Sauerstoff bewirkten langsamen Oxydationen. So bilden sich nach Schönbein [5]) Spuren von Wasserstoffsuperoxyd bei der langsamen Oxydation des Phosphors in feuchter Luft; es tritt dabei gleichzeitig mit dem Ozon auf. Schönbein nimmt an, der Phosphor verwandle den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon und Antozon, welches letztere sich sofort mit dem Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd verbinde. — Ebenso entstehen nach Schönbein [6]) bei der langsamen Oxydation vieler Metalle bei Gegenwart von Wasser nachweisbare Mengen des Hyperoxyds. Schüttelt man in einer litergrossen

[1]) Meidinger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 69; Jahresber. üb. d. F. d. Chem. 1853, S. 282. — [2]) Verhandl. der naturforschenden Gesellschaft in Basel, Thl. II, Heft III, S. 254; Thl. II, Heft IV, S. 341. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Supplemet-Bd. Heft III, S. 294. — [4]) Verhandl. d. B. Ges. Thl. III, Heft II, S. 155. — [5]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, Heft III, S. 254. — [6]) Jahresbericht 1859, S. 63, desgl. 1861; Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, Hft. IV.

Flasche 100 Grm. Zinkspäne oder pulveriges Zinkamalgam mit 50 Grm. destillirtem Wasser und reinem gewöhnlichen Sauerstoff oder atmosphärischer Luft einige Minuten lebhaft um, so giebt das Filtrat die lebhafteste Reaction auf Wasserstoffhyperoxyd. Schönbein fand durch Titriren, dass die Flüssigkeit selbst im günstigsten Fall nur etwa $^1/_{45000}$ an Hyperoxyd enthält; setzt man jedoch dem Wasser 1 Proc. Schwefelsäure zu, so gewinnt man bedeutend mehr, etwa $^1/_{6000}$ Theil.

Wie das Zink verhalten sich in dieser Beziehung auch das Cadmium, das Blei, das Wismuth, das Chrom, das Aluminium sowie die Amalgame von Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan. Bei Anwendung von Eisenamalgam darf jedoch keine Schwefelsäure zugesetzt werden, da das sich bildende schwefelsaure Eisenoxydul das Hyperoxyd gleich wieder zerstört. — Zinn und Kupfer dagegen geben die Reaction nur bei Anwendung von schwefelsäurehaltigem Wasser. — Gelingt es nicht das Wasserstoffhyperoxyd nachzuweisen, wie z. B. bei der langsamen Oxydation von Arsen, so erklärt sich dies daher, dass es durch das überschüssige Metall sogleich wieder zersetzt wird. — Auch bei der Oxydation einer wässerigen alkalischen Lösung von Brenzgallussäure, von Gallussäure, Gerbsäure, Hämatoxylin und Indigweiss hat Schönbein das Auftreten des Hyperoxydes beobachtet.

Schönbein glaubt, dass das Wasserstoffhyperoxyd bei allen durch feuchten Sauerstoff bewirkten Oxydationen z. B. beim Rosten der Metalle, bei der Verwesung organischer Materien, beim thierischen Athmungsprocess u. s. w. sich bilde und eine sehr wichtige Rolle spiele, indem es mithelfe, die Körper zu oxydiren.

Alle diejenigen Metalle, welche in feuchter Luft sich nicht oxydiren, z. B. Gold, Silber und Platin, verursachen die Bildung von Wasserstoffhyperoxyd nicht, gleichviel ob man sie mit reinem oder schwefelsäurehaltigem Wasser behandelt.

Trotz dieser zahlreichen und mannigfaltigen Entstehungsweisen des Wasserstoffhyperoxydes empfehlen sich zur Darstellung desselben im Wesentlichen nur die Methoden, welche sich auf die Zersetzung des Bariumhyperoxyds gründen. Nach Thénard setzt man zu 200 Grm. Wasser soviel Salzsäure als ungefähr zur Neutralisation von 15 Grm. Baryt nöthig ist. In diese am besten in einer Schale von Platin oder Silber befindliche und durch Umgebung mit Eis erkältete Flüssigkeit bringt man mit einem hölzernen Spatel 12 Grm. schwach befeuchtetes zerriebenes reines Bariumhyperoxyd, welches sich vollständig und ohne Aufbrausen löst. Nun fällt man den Baryt durch schwach im Ueberschuss zugesetzte Schwefelsäure. Man trennt jetzt die Flüssigkeit, welche Salzsäure, Schwefelsäure, viel Wasser und wenig Wasserstoffhyperoxyd enthält, durch Filtration vom schwefelsauren Baryt, süsst denselben mit wenig Wasser aus und hebt das letzte Waschwasser für die folgenden Aussüssungen auf. Das Filtrat wird wieder, wie oben, zweimal mit Hyperoxyd und zweimal mit Schwefelsäure zusammengebracht. Hierauf wird wieder filtrirt und auf dieselbe Weise fortgefahren bis 90 bis 100 Grm. Bariumhyperoxyd verbraucht sind. Die so erhaltene Flüssigkeit würde bei der Zersetzung 25 bis 30 Maasse Sauerstoffgas liefern. — Um Kieselerde, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd u. s. w. (aus dem Baryt stammend) zu entfernen, setzt man der Flüssigkeit auf je 100 Thle. angewandtes Bariumsuperoxyd 2 bis 3 Thle.

concentrirter Phosphorsäure zu, übersättigt mit befeuchtetem zerriebenen Bariumhyperoxyd und kühlt dabei mit Eis. Dabei scheiden sich Kieselerde, die Phosphate von Eisenoxyd Manganoxyd und Thonerde rasch in Flocken ab, von welchen man die Flüssigkeit durch Filtriren trennt. Wäre keine Phosphorsäure zugefügt, so würden Eisenoxyd und Manganoxyd für sich niederfallen und starke Sauerstoffgasentwickelung veranlassen. Sollte die Flüssigkeit noch mehr von diesen Oxyden enthalten, so fällt man dieselben durch etwas Barytwasser und filtrirt rasch ab. — Hierauf fällt man den Baryt durch in ganz geringem Ueberschuss zugesetzte Schwefelsäure und filtrirt. — Die Flüssigkeit enthält dann bloss noch Wasser, Wasserstoffhyperoxyd, Salzsäure und ganz wenig Schwefelsäure. Die Salzsäure entfernt man durch Zusatz von reinem schwefelsauren Silberoxyd (ein Ueberschuss desselben kann durch Chlorbarium gefällt werden) und trennt die Flüssigkeit durch Filtriren und Auspressen vom Chlorsilber. — Die Schwefelsäure endlich entfernt man durch frisch gefällten fein vertheilten kohlensauren Baryt.

Die klare Lösung des Wasserstoffhyperoxydes concentrirt man durch Verdunstung des Wassers unter der Glocke der Luftpumpe über Schwefelsäure. — Sollten sich in der Flüssigkeit Kieselerdeflocken absetzen, welche Sauerstoffgasentwickelung veranlassen, so ist sie mittelst des Hebers davon zu decantiren; sollte sich Sauerstoffgas entwickeln, was eintritt, sobald die Flüssigkeit gegen 250 Maass Sauerstoff enthält, so sind 2 bis 3 Tropfen verdünnte Schwefelsäure zuzufügen. Die Concentration ist nach einigen Tagen beendigt, wenn die Flüssigkeit bei der Zersetzung 475 Maass Sauerstoffgas entwickelt; denn dieser Rückstand würde bei weiterem Verweilen im luftleeren Raume als Ganzes verdampfen. — Das so gewonnene Wasserstoffhyperoxyd kann man in langen mit Stöpsel versehenen und mit Eis umgebenen Glasröhren aufbewahren; doch auch so zersetzt sich dieser Körper allmälig durch langsame Sauerstoffgasentwickelung (Thénard [1]).

Nach Pelouze [2]) zersetzt man das Bariumhyperoxyd durch wässerige Flusssäure oder wässerige Kieselfluorwasserstoffsäure. Hierbei scheidet sich sogleich unlösliches Fluorbarium oder Kieselfluorbarium aus. — Hat man eine hinreichende Menge Säure mit Bariumhyperoxyd zusammengebracht, so filtrirt man die wässerige Lösung des Wasserstoffhyperoxydes ab und concentrirt sie im Vacuum neben Schwefelsäure [3]).

Diese Methode hat den Nachtheil, dass das Kieselfluorbarium einen Theil des Wasserstoffhyperoxydes innig fest hält, der durch Auswaschen kaum zu entfernen ist. Ausserdem ist das gebildete Hyperoxyd durch das etwas lösliche Kieselfluorbarium verunreinigt (Schönbein [4]).

Vollkommen reines Wasserstoffhyperoxyd stellt man nach Duprey [5]) dar, wenn man einen sehr raschen Strom reiner Kohlensäure in destillirtes Wasser leitet und in dasselbe von Zeit zu Zeit sehr fein gepulvertes Bariumhyperoxyd bringt. Hindert der dabei sich abschei-

[1]) Vergl. auch L. Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. I, S. 527. — [2]) Berzelius' Lehrb. Bd. I, S. 411. — [3]) Vergl. Gmelin, Lehrb. d. Chem. Bd. I, S. 529. — [4]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, Heft IV, S. 520. — [5]) Compt. rend. T. LV, p. 736; Jahresber. 1862, S. 47.

dende kohlensaure Baryt den Durchgang des Gases, so decantirt man, leitet wieder Kohlensäure ein, setzt wieder Bariumhyperoxyd zu und so fort. Das stark wasserstoffhyperoxydhaltige Wasser kann unter der Luftpumpe concentrirt werden [1]).

Osann [2]) verbrennt Kalium in einer Glasröhre, welche mit einer Retorte verbunden ist, in welcher aus chlorsaurem Kali Sauerstoff entwickelt wird. Das gebildete Kaliumhyperoxyd löst er in eiskaltem Wasser, fällt das Kali mit Kieselflusssäure und filtrirt. Die Lösung wird bei 30° C. durch einen Strom trockener Luft concentrirt.

Das Wasserstoffhyperoxyd ist im reinem Zustande noch nicht dargestellt; in concentrirter Lösung ist es ein farbloses durchsichtiges Liquidum von 1,452 specif. Gewicht. — Die Lösung gefriert noch nicht bei — 30° C.; im luftleeren Raume verdampft sie bei gewöhnlicher Temperatur ohne Zersetzung aber viel schwerer als Wasser.

Das Wasserstoffhyperoxyd ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar; aus diesem Gemisch friert in der Kälte ein Theil des Wassers heraus, wodurch man nach Schönbein die Lösung nach und nach bedeutend concentriren kann.

Aether löst merkliche Mengen des Hyperoxydes, welches sich monatelang darin hält; auch lässt es sich mit dem Aether destilliren. Wasser, noch besser aber Kalilösung entziehen dem Aether das Hyperoxyd vollständig (Schönbein [3]).

Es röthet nicht Lackmus, sondern bleicht allmälig Lackmus- und Curcumapapier. Ueberhaupt bleicht es organische Farbstoffe in derselben Weise wie Chlorwasser nur viel langsamer, (Chevreul [4]). Es ist geruchlos; schmeckt herb und bitter, dem Brechweinstein ähnlich (noch bemerklich bei 10000facher Verdünnung); macht dabei die Zunge weiss und verdickt den Speichel; auf die Haut gebracht macht es augenblicklich die Oberhaut weiss und erregt nach einiger Zeit heftiges Jucken (Thénard [5]).

Die empfindlichsten Reagentien auf das Hyperoxyd sind nach Schönbein im Wesentlichen folgende:

1. Jodkaliumstärkekleister; derselbe wird zwar für sich durch das Hyperoxyd nicht oder nur sehr langsam gebläut; setzt man aber eine ganz geringe Menge einer Eisenoxydullösung zu, so erfolgt die Bläuung augenblicklich und man ist im Stande selbst noch ein Zweimilliontel

[1]) Nach einer brieflichen Mittheilung von Schönbein kann man ohne Bariumhyperoxyd eine ziemlich concentrirte Lösung von Wasserstoffhyperoxyd auf folgende Weise erhalten. Man schüttelt 100 Grm. bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Bleiamalgam in einer Literflasche mit 200 Grm. Wasser, welches mit 2 Grm. Schwefelsäure angesäuert ist. Sobald das Wasser nach etwa 10 bis 12 Minuten lang fortgesetztem lebhaften Schütteln stark milchig geworden ist (durch Bleisulfat), so enthält die Flüssigkeit hinreichend Wasserstoffhyperoxyd, um die gewöhnlichen Reactionen mit Aether und Chromsäure, mit Kalipermanganat u. a. zu geben. Scheidet man die freie Säure durch Barytwasser ab und setzt die filtrirte Flüssigkeit unter Umrühren einer niederen Temperatur aus, so gefriert reines Wasser und es bleibt eine Lösung von Wasserstoffhyperoxyd, die so concentrirt ist, dass sie z. B. mit Platinmohr eine stürmische Entwickelung von Sauerstoff zeigt. Auch auf andere Weise erhaltene verdünnte Lösungen von Wasserstoffhyperoxyd lassen sich durch Ausfrieren concentriren; die abgeschiedenen Eisstückchen mit ganz kaltem Wasser abgewaschen, geben beim Schmelzen reines Wasser, welches auch nach Zusatz von Eisenvitriol den Jodkaliumkleister nicht mehr bläut. *Fe.*

[2]) Chem. Centralbl. 1862, S. 97; Jahresber. 1862, S. 47. — [3]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, Heft III, S. 254 u. f. — [4]) Compt. rend. T. LV, p. 737. — [5]) Vergl. L. Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. I, S. 529.

des Hyperoxydes im Wasser nachzuweisen. Aehnlich wie Eisenoxydulsalz wirkt Zusatz einer wässerigen Lösung von Blutkörperchen.

Einige Tropfen basisch-essigsauren Bleioxyds zu etwa 50 Gramm Wasser gegossen, welches nur ein Milliontheil HO_2 enthält, bläute den zugefügten Jodkaliumkleister noch deutlich, welche Reaction noch stärker ausfällt, wenn man diesem Gemisch einige Tropfen Essigsäure zusetzt. Der Grund dieser Bläuung ist das unter diesen Umständen sich bildende Wasserstoffhyperoxyd, welches den Jodkaliumkleister schon für sich allein bläut.

Der Kleister muss frisch bereitet sein; ausserdem darf die Flüssigkeit keine freie Säure enthalten, was die Reaction ungemein beeinträchtigt.

2. Eine sehr verdünnte Mischung von Kaliumeisencyanid und Eisenoxydlösung wird durch Wasserstoffhyperoxyd unter Bildung von Berlinerblau gebläut und man vermag damit noch weniger als ein Halbmilliontel des Hyperoxydes nachzuweisen. Auch hier darf die Flüssigkeit keine Spur freier Säure enthalten.

3. Eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kali wird durch Wasserstoffhyperoxyd entfärbt; hiermit kann man noch ein Milliontel des Hyperoxyds nachweisen. Das übermangansaure Kali ist demnach ein äusserst empfindliches Reagens auf Wasserstoffhyperoxyd.

4. Wasser, welches Hyperoxyd enthält und durch Indigolösung noch deutlich gebläut ist, wird farblos auf Zusatz von Eisenoxydulsalzlösung oder Lösung von Blutkörperchen. Auch mit dieser Reaction kann man noch ein Halbmilliontel des Hyperoxydes nachweisen.

5. Chromsäure wird durch Wasserstoffhyperoxyd anfänglich gebläut (wahrscheinlich unter Bildung von Ueberchromsäure); die Reaction wird durch Zusatz von etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure deutlicher. Bei $^1/_{10000}$ Gehalt an Hyperoxyd tritt noch deutliche Färbung der Flüssigkeit ein. Setzt man etwas Aether zu, so nimmt dieser die blaue Verbindung auf und die Färbung ist noch deutlich bei $^1/_{20000}$ Gehalt an Hyperoxyd.

6. Guajaktinctur wird durch das Wasserstoffhyperoxyd für sich nicht gebläut; dagegen erfolgt Bläuung beim Zusatz von Blutkörperchen- oder Eisenoxydulsalzlösung [1]).

Das Wasserstoffhyperoxyd ist leicht zersetzbar in Wasser und Sauerstoff. Durch viele zum Theil bis jetzt nicht vollständig erklärte Veranlassungen trennt sich ein Atom des letzteren als Gas, dessen Volum bei 14° C. und 760 Millim. Druck das 475fache von dem der concentrirten Lösung beträgt, unter lebhaftem Aufbrausen oder Explosion vom zurückbleibenden Wasser. Dabei tritt Wärmeentwickelung, oft sogar im Dunklen zu bemerkende Lichtentwickelung ein.

Die Explosion erregen vorzüglich Silberoxyd, rothes oder braunes Bleioxyd, Manganhyperoxyd, Osmium, Platin und Silber, wenn man auf ihr höchst feines Pulver das Wasserstoffhyperoxyd tropfenweise fallen lässt (Thénard).

Im Kreis der Volta'schen Säule zersetzt sich das Hyperoxyd in Wasserstoffgas und Sauerstoffgas. (Nach Schönbein ist das reine Wasserstoffhyperoxyd kein Elektrolyt).

[1]) Vergl. Schönbein, Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, Heft IV; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 65 u. 71; Jahresber. 1859.

Für sich bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich das Wasserstoffhyperoxyd ganz allmälig in Sauerstoffgas und Wasser. In der Frostkälte geht diese Zersetzung ebenfalls, doch sehr langsam vor sich. Bei 20° C. wird das Blasenwerfen schon bemerklicher; bei plötzlicher Erhitzung auf 100° C. kann die Zersetzung explosionsartig werden. Stark verdünntes Hyperoxyd kann übrigens stundenlang bei 100° C. erhalten werden und zersetzt sich dabei nur langsam. Ebenso ist Siedetemperatur kein Hinderniss seiner Bildung; siedendes schwefelsäurehaltiges Wasser mit Bleiamalgam geschüttelt, liefert Wasserstoffhyperoxyd Schönbein [1]). Die Bildung bei der Elektrolyse dagegen kann durch Erhitzen des Apparates während der Dauer der Elektrolyse auf über 60° C. verhindert werden, Bunsen [2]).

Das Wasserstoffhyperoxyd ist für viele Stoffe ein zum Theil sehr energisches Oxydationsmittel. — In Berührung mit gewissen Materien dagegen wird es in Wasser und freies Sauerstoffgas zersetzt ohne dass dabei die betreffenden Körper eine Veränderung erleiden. — Andere Körper hinwiederum entwickeln, während sie das Hyperoxyd zersetzen, zugleich ihren eigenen Sauerstoff, werden also reducirt.

Im Allgemeinen wirken die Körper um so heftiger zersetzend ein, je feiner sie vertheilt sind.

Als Oxydationsmittel verwandelt das Wasserstoffhyperoxyd unter anderen Selen in Selensäure, Arsen in Arsensäure, Molybdän in Molybdänsäure, Wolfram in Wolframsäure, Chrom in Chromsäure, Zink in Zinkoxyd, Baryt- Strontian- Kalk- und Manganoxydulhydrat in die Hydrate der Hyperoxyde; es oxydirt arsenige Säure zu Arsensäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, die Oxydulhydrate von Kobalt und Eisen in die Oxydhydrate; Schwefelarsen und Schwefelmolybdän in Schwefelsäure, Arsensäure und Molybdänsäure; die Sulfide von Antimon, Blei, Eisen und Kupfer werden durch das Hyperoxyd in schwefelsaure Salze verwandelt. Aus Schwefelwasserstoff scheidet es langsam Schwefel ab. — Kupferoxydhydrat verwandelt es in das gelbe Hydrat eines höheren Oxyds; Kaliumeisencyanür in Kaliumeisencyanid. — Aus Bleiessig fällt es wie schon bemerkt zunächst braunes Bleisuperoxyd. — In saurer Lösung scheidet es aus Bromwasserstoff und Jodwasserstoff Brom oder Jod aus; mit Salzsäure liefert es Chlor oder Unterchlorige Säure. — Oxyde, welche in alkalischer Lösung begierig Sauerstoff aufnehmen, um in Säuren überzugehen, werden durch Wasserstoffhyperoxyd oxydirt. — Frisches von seinem Faserstoff befreites Blut wird durch das Hyperoxyd unter Abscheidung weisser flockiger Körper zerstört. — In Berührung mit Zucker und Stärkmehl entwickelt das Hyperoxyd Sauerstoff, welcher mit Kohlensäure gemengt ist, was auf eine Oxydation der organischen Massen schliessen lässt. Dass es auch organische Farbstoffe zerstöre, ist schon oben erwähnt worden. — Salpetrigsaures Kali und Wasserstoffhyperoxyd können wochenlang ohne Zersetzung in einer Lösung beisammen bleiben. Nach Zusatz von Platinmohr aber wird die salpetrige Säure oxydirt. — Ammoniak wird in wässeriger Lösung durch das Hyperoxyd zu salpetrigsaurem Ammoniak oxydirt. — Pyrogallussäure löst sich in dem wässerigen Wasserstoffhyperoxyd auf, ohne von ihm oxydirt zu werden [3]).

[1]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. III, Heft IV, S. 417. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCI, S. 621; Jahresber. 1854. — [3]) Ueber die oxydirenden Wirkungen des Wasserstoff-

Zu den Stoffen, welche aus dem Wasserstoffhyperoxyd Sauerstoffgas entwickeln, ohne dabei eine Veränderung zu erleiden, gehören: Kohle, Silber, Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, welche heftig wirken; mässig wirken Quecksilber, Bleifeile, feines Wismuthpulver, Manganpulver; sehr schwach wirken Kupfer, Nickel, Kobalt und Kadmium. — Sehr heftige Zersetzungen bewirken ferner Manganoxyd und Manganhyperoxyd, Kobaltoxyd, Massicot; — mässige: Eisenoxydhydrat, Kali- Natron- Magnesiahydrat, Nickeloxydhydrat; — schwache: Eisenoxyd, Nickeloxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Magnesia und noch viele andere Oxyde oder Salze (Thénard [1]).

Auch der Faserstoff des Blutes zersetzt das Wasserstoffhyperoxyd mässig rasch, ohne dass es selber dabei eine Veränderung zu erleiden scheint. Dasselbe gilt für noch viele andere Materien des Thierreichs und auch des Pflanzenreichs, z. B. für Kleber, geschrotetes Gerstenmalz, Emulsin, Hefe, thierische Schleimhäute u. s. w. (Schönbein [2]).

Stoffe, welche nicht bloss den Sauerstoff des Wasserstoffhyperoxyds entwickeln, sondern zugleich ihren eigenen indem sie gleichzeitig reducirt werden, sind: Platinoxydhydrat, Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, welche hierbei zu Metall reducirt werden, und rothes und braunes Bleihyperoxyd, welche auf die Stufe des gelben Oxyds zurückgehen. Die Reduction des Silberoxydes erfolgt auch durch Wasserstoffhyperoxyd, welches mit viel Wasser verdünnt ist.

Ist zugleich eine Säure zugegen, so wird auch Manganhyperoxyd zu Oxydul reducirt; die Zersetzung der beiden Hyperoxyde geht nach gleichen Aequivalenten vor sich (Wöhler [3]).

Uebermangansäure wird bei Gegenwart einer anderen Säure zu Oxydul reducirt; für sich zu Manganoxydhydrat; Chromsäure bei Gegenwart von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu Chromoxyd. Eine Lösung von Silberhyperoxyd in kalter Salpetersäure wird zu Silberoxyd reducirt, welches mit der Salpetersäure in Verbindung tritt. — Eisenoxydsalze geben bei Anwesenheit von Ferridcyankalium unter Sauerstoffentwickelung einen Niederschlag von Berlinerblau. — Kupferoxydzalze wirken für sich nicht merklich auf Wasserstoffhyperoxyd ein; auf Zusatz von Kali scheidet sich aber unter lebhafter Sauerstoffentwickelung Kupferoxydulhydrat aus. — Unterchlorigsaures Natron wird zu Chlornatrium reducirt. — Nach Lenssen [4]) wandelt Wasserstoffhyperoxyd Jod in alkalischer Lösung in Jodwasserstoffsäure um, entfärbt daher eine durch Jodstärke blau gefärbte Lösung von kohlensaurem Natron; mit Jodstickstoff liefert es Jodwasserstoff, Jodammonium, freies Jod und eine Spur von Jodsäure neben sehr viel freiem Sauerstoff (Schönbein [5]). Es reducirt in alkalischer Lösung Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium; im Allgemeinen werden in

hyperoxydes vergl. auch L. Gmelin, Handb. d. Chem. Bd I, S. 531; Schönbein, Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. III, Heft IV, S. 417; Jahresb. 1858, S. 57; Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 276; Jahresb. 1860; Brodie, Pogg. Annal. Bd. CXX, S. 294. — [1]) Vergl. L. Gmelin, Handb. Bd. I, S. 531. — [2]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. III, Heft IV, S. 697. — [3]) Nach Versuchen Geuther's in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 127; Pharm. Centralbl. 1854, S. 752; Jahresber. 1854, S. 298. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 276; Jahresber. 1860. — [5]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. III, Heft II, S. 233.

saurer Lösung Säuren, welche geneigt sind, darin zu basischen Oxyden reducirt zu werden, durch Wasserstoffhyperoxyd reducirt z. B. Mangansäure zu Manganoxydul.

Von besonderem Interesse ist die Wirkung des Wasserstoffhyperoxyds auf Chromsäure und Bleiessig, es scheinen dabei sowohl Oxydationen als auch Reductionen vor sich zu gehen. Beim Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd zu ganz reiner (namentlich z. B. schwefelsäurefreier) Chromsäurelösung wird die Flüssigkeit anfangs schmutzig grün, dann tief violett. Auf Zusatz einer Spur von Schwefelsäure wird die Farbe tief lasurblau; setzt man nun etwas Alkali zu, so wird sie wieder violett. Diese Färbungen verlieren sich aber bald unter Sauerstoffentwickelung. Schliesslich enthält die Flüssigkeit wieder Chromsäure oder bei Gegenwart von Schwefelsäure Chromoxydsalz. Aether nimmt die lasurblaue Verbindung auf [1]).

Wasserstoffhyperoxyd mit Bleiessig zusammengebracht, bildet nach Schönbein [2]) zunächst Wasser und Bleihyperoxyd; dieses aber zersetzt sich mit weiterem Wasserstoffhyperoxyd zu Sauerstoff, Bleioxyd und Wasser; setzt man etwas Salpetersäure zu, so folgen die Vorgänge so rasch auf einander, dass sie fast zusammenfallen [3]).

Was die Erklärung der in Vorstehendem angeführten Erscheinungen, insbesondere die durch Wasserstoffhyperoxyd bewirkten Reductionen sowie die Zersetzung dieses Körpers durch andere Stoffe, welche dabei keine Veränderung erleiden, betrifft, so ist man darin noch zu keinem befriedigenden Abschlusse gelangt. — Nach der von Mitscherlich und Berzelius [4]) begründeten Lehre von der katalytischen Kraft bewirken Stoffe, welche wie Platinmohr und Eisenoxydpulver, Wasserstoffhyperoxyd zersetzen ohne selbst verändert zu werden, diese Zersetzungen als Contactsubstanzen durch katalytische Kraft. — Nach Liebig [5]) äussern pulvrige und eckige Körper, wie sie die Entwickelung eines absorbirten Gases aus einer Flüssigkeit veranlassen, eine ebensolche Wirkung auch auf das Wasserstoffhyperoxyd. Mit der beschleunigten Gasentwickelung ist Erhitzung verknüpft; diese beschleunigt wieder die Zersetzuug und so kann sich dieses gegenseitig bis zu einer schwachen Explosion steigern.

Eine andere Theorie von Liebig [6]) umfasst die durch Wasserstoffhyperoxyd bewirkten Reductionen. Danach veranlasst das letztere, wenn es in Berührung z. B. mit Silberoxyd sein zweites Atom Sauerstoff entwickelt, durch Mittheilung der chemischen Thätigkeit zugleich das Silberoxyd zur Entwickelung seines Sauerstoffs.

Thénard und Mitscherlich [7]) betrachten diese Reductionen als eine Folge der Wärmeentwickelung.

Nach der von Schönbein aufgestellten Ansicht beruhen die merkwürdigen Wirkungen des Wasserstoffhyperoxyds im Wesentlichen auf den eigenthümlichen Eigenschaften des einen der darin enthaltenen

[1]) Vergl. Schönbein, Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, Heft IV. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 82. — [3]) Ueber die durch Wasserstoffhyperoxyd bewirkten Reductionen vergl. auch Schönbein, Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, S. 9 u. f.; Thl. II, Heft IV; L. Gmelin, Handb. d. Chem. Bd. I, S. 531. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 281; Berzelius' Jahresbr. Bd. XV, S. 237; L. Gmelin's Handb. d. Chem. Bd. I, S. 110. — [5]) Annal. d. Pharmac. Bd. II, S. 22; L. Gmelin's Handb. d. Chem. Bd. I, S. III. — [6]) Annal. d. Pharm. Bd. XXX, S. 262; L. Gmelin's Handb. d. Chem. Bd. I, S. 38, 111. — [5]) Pogg. Annal. Bd. LV, S. 321; L. Gmelin's Handb. d. Chem. Bd. I, S. 531.

Sauerstoffatome. Schönbein nimmt bekanntlich die drei allotropen Modificationen von Sauerstoff an, die chemisch polaren Ozon und Antozon, welche verbunden den gewöhnlichen inactiven Sauerstoff liefern (s. Bd. VII, S. 269). — Gewisse Sauerstoffverbindungen die Ozonide enthalten nun Sauerstoff in der Ozonmodification; den Ozoniden stellt er gegenüber die Antozonide, welche Sauerstoff in der Antozonmodification enthalten. Zu den Antozoniden rechnet Schönbein ausser den Hyperoxyden der Alkalimetalle und Erdalkalimetalle auch das Wasserstoffhyperoxyd; trifft dieses nun mit einem der Ozonide, zu welchen Schönbein u. a. Bleihyperoxyd, Chromsäure, Manganhyperoxyd und Uebermangansäure rechnet, zusammen, so verbindet sich ein Atom Ozon des Ozonides mit einem Atom Antozon des Antozonides hier des Wasserstoffhyperoxyds, zu 2 Atom gewöhnlichem inactivem Sauerstoff, welcher entweicht (vgl. Superoxyde Bd. VIII, S. 441). Auf diese Weise erklären sich die merkwürdigen gegenseitigen Reductionen. Als ebensolche fasst er auch die Zersetzungen des Wasserstoffhyperoxyds durch Chlor, Jod und Brom auf. Er betrachtet diese letzteren als zu den Ozoniden gehörige Superoxyde von noch unbekannten Radicalen und nimmt an, dass sie die Hälfte des bei ihrem Zusammentreffen mit Wasserstoffhyperoxyd sich entwickelnden Sauerstoffs lieferten.

Die Oxydation des Bleioxyds im Bleiessig durch Wasserstoffhyperoxyd und die darauf durch denselben Körper erfolgende Reduction des gebildeten Bleihyperoxyds beruht, wie Schönbein [1]) vermuthet, auf den Massenverhältnissen, in welchen das Wasserstoffhyperoxyd wirkt.

Die Annahme, dass das eine Sauerstoffatom in dem Wasserstoffhyperoxyd in der Antozonmodification vorhanden sei, gründet sich mit auf die Beobachtung, dass freies Antozon beim Zusammentreffen mit Wasser jenes Hyperoxyd bildet; freies Ozon dagegen bildet mit Wasser kein Wasserstoffhyperoxyd; im Gegentheil reducirt freies Ozon Wasserstoffhyperoxyd zu Wasser unter Entwickelung gewöhnlichen Sauerstoffs [2]).

Diese Reduction des Wasserstoffhyperoxydes durch Ozon stützt wesentlich mit die Theorie Schönbein's über die gegenseitige Reduction dieses Hyperoxydes mit den oben als Ozoniden bezeichneten Körpern.

Nach neueren Mittheilungen v. Babo's [3]) wirkt das Ozon für sich nicht auf Wasser, oxydirt dieses aber allerdings zu Wasserstoffhyperoxyd wenn es zugleich auf andere leicht oxydirbare Körper einwirkt. So entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf Jodkalium neben freiem Jod, Kaliumhyperoxyd und jodsaurem Kali auch Wasserstoffhyperoxyd. — Leitet man Ozon durch Jodkalium, so kann sich das Hyperoxyd in den Gasblasen bilden und in diesen suspendirt fortgerissen werden. Es verursacht so in manchen Fällen jene nebelartige Trübung des austretenden Gases, welche von Anderen bis dahin als von Antozon herrührend angesehen wurde. —

In weiterer Erwägung, dass das unter den Berührungseinfluss des Platins gestellte Wasserstoffhyperoxyd die gleichen Oxydationswirkungen wie Ozon hervorbringt, vermuthet Schönbein [4]) ferner, Platin

[1]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, S. 20; Jahresb. 1858, S. 57. — [2]) Schönbein, Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, S. 9 u. f.; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII S. 157. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. II. Suppl. Bd. Heft III, S. 294.

[4]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, Heft III, S. 254 u. f.; Pogg. Annal. Bd. CIX, S. 130; Jahresb. 1859, S. 62 u. f.

verwandle das Antozon des Wasserstoffhyperoxyds in Ozon; dieses aber bildet nun mit weiterem Hyperoxyd Wasser und gewöhnlichen inactiven Sauerstoff, welcher entweicht. Auf diese Weise erkläre sich die unter dem Berührungseinflusse des Platins erfolgende Zerlegung des Wasserstoffhyperoxydes.

Was diese gegenseitigen Reductionen betrifft, so scheint R. Clausius[1]) im Wesentlichen mit Schönbein übereinzustimmen, wenn er hierüber sagt, man dürfe wohl annehmen, dass die Sauerstoffatome, welche aus dem Wasserstoffhyperoxyd austreten, sich mit denen, welche aus den metallischen Oxyden oder Superoxyden frei werden, zu Molekülen vereinigen. Auch für die Reduction des Wasserstoffhyperoxyds durch Ozon hat Clausius[2]) im Wesentlichen dieselbe Erklärung wie Schönbein. Clausius betrachtet Ozon und Antozon als ungepaarte Atome, welche zusammen ein Molekül gewöhnlichen Sauerstoffs bilden. Denkt man sich nun ein Oxyd oder Superoxyd, welches seinen Sauerstoff oder einen Theil desselben leicht abgiebt, in Berührung mit Sauerstoffatomen, welche das Bestreben haben, sich mit zweiten Atomen zu verbinden, so werden diese dem Oxyde die schwach gebundenen Atome entziehen können, wodurch gleichzeitig das Oxyd reducirt und der active Sauerstoff in gewöhnlichen übergeführt wird.

B. C. Brodie[3]) nimmt an, dass der Sauerstoff der beiden Verbindungen, welche reducirend auf einander einwirken, verschiedene chemische Zustände habe; er sagt, der Sauerstoff sei in den Verbindungen chemisch polar (*chemically polar*) und unterscheidet den positiv polaren und den negativ polaren Zustand. Zwei Quantitäten Sauerstoff, welche sich in diesen beiden Zuständen befinden, suchen sich unter einander chemisch zu verbinden, ebenso wie Sauerstoff und Wasserstoff sich verbinden können. — Die Annahme verschiedener eigenthümlicher Modificationen von Sauerstoff in den verschiedenen Classen von Hyperoxyden, sowie die Annahme fundamentaler Unterschiede unter diesen, wie sie Schönbein aufstellt, verwirft Brodie[4]). — Er hebt hervor, dass die alkalischen Hyperoxyde und das Wasserstoffhyperoxyd die doppelte Function haben sowohl oxydirend als auch reducirend zu wirken; die Vereinigung einer oxydirenden Wirkung mit einer reducirenden sei aber ein Umstand, der die Resultate einer Contactzersetzung zu bewirken vermöge.

Im Speciellen die Zersetzung der Chromsäure ist nach Brodie das Endresultat einer Reihe von einzelnen Reactionen mit entsprechenden sehr unbeständigen Zwischenproducten; es sei wahrscheinlich, dass das Wasserstoffhyperoxyd die Chromsäure noch höher oxydire — zu jener blauen Verbindung — und dass diese dann, weil höchst unbeständig, zerfalle und erst dabei Sauerstoff frei werde; darum halte sich auch die blaue Verbindung in einem Ueberschuss des Hyperoxyds, weil sie, beständig sich zersetzend, immer von neuem gebildet werde; bei ganz geringem Ueberschuss des Hyperoxyds sei sie nur momentan. Auch der Zersetzung der Uebermangansäure durch Wasserstoffhyperoxyd gehe wahrscheinlich eine höhere Oxydation derselben voraus.

[1]) Pogg. Annal. Bd. CIII, S, 650; Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich Bd. VIII, S 350. — [2]) Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich Bd. VIII, S. 349. — [3]) Phil. Transact. 1850 Part II, p. 759 u. f.; Pogg. Annal. Bd. CXX, S. 294. — [4]) A. a. O.

C. Weltzien[1]) macht darauf aufmerksam, dass die Chemiker seit Thénard nicht mehr mit reinem sondern nur mit salzsäurehaltigem Wasserstoffhyperoxyd gearbeitet haben; daraus erkläre sich z. B. die Wirkung von Braunstein auf mit Salzsäure angesäuertes Wasserstoffhyperoxyd und die Reduction des Braunsteins; derselbe bilde mit der Salzsäure Chlor, dieses aber zersetze das Wasserstoffhyperoxyd in Salzsäure und Sauerstoff. — Weltzien hält die Annahme besonderer Zustände der vorhandenen Elemente im chemischen Molekül für nicht zulässig und nicht nothwendig. Die von Schönbein angegebenen Reactionen seiner Ozonide und Antozonide liessen sich durch doppelte Zersetzung bei Annahme gewisser Lagerungen der Atome im Molekül genügend erklären; so erklärten sich andere Fälle der Reduction aus einer reducirenden Eigenschaft des Wasserstoffhyperoxyds auf die leicht reducirbaren Säureradicale einiger sogenannten Hyperoxyde, die aber in Wahrheit Salze seien; z. B.:

$$\left.\begin{matrix}PbO_2\\Pb\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_4 = \left.\begin{matrix}Pb\\Pb\end{matrix}\right\} O_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O_2 + O_4.$$

In anderen Fällen, namentlich bei reinem Wasserstoffhyperoxyd, müsse man Contactwirkungen annehmen.

A. Riche[2]) hebt als gegen die Ansichten Schönbein's über den Zustand des Sauerstoffs im Wasserstoffhyperoxyd sprechend hervor, dass der Sauerstoff, welcher sich bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf das Hyperoxyd entwickele, in erheblichem Grade ozonhaltig sei; das bei Einwirkung von concentrirter Kalilauge sich entbindende Gas sei dagegen ozonfrei.

Feste Verbindungen des Wasserstoffhyperoxyds sind nicht bekannt. Mit wässrigen Säuren scheint sich das Wasserstoffhyperoxyd förmlich zu verbinden, wie aus der durch dieselben bewirkten grösseren Beständigkeit hervorgeht. Bei der Neutralisation der Säure tritt die vorige leichte Zersetzbarkeit wieder ein. Erwärmt man das Hyperoxyd bis zur Gasentwickelung, so hört dieselbe auf Zusatz einer Säure wieder auf. Auch die durch Metalle bewirkte Zersetzung kann man durch Säurezusatz hemmen (Thénard).

Nach Schönbein[3]) bildet sich beim Einleiten von Stickoxydgas in wässriges Hyperoxyd eine Verbindung $NO_2 + HO_2$, welche er Stickwasserstoffsuperoxyd nennt; dieselbe kann wie es scheint durch Aether dem Wasser entzogen werden. Gelöstes Eiweiss und das Wasserstoffhyperoxyd selbst äussern keine Wirkung auf einander.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffhyperoxydes zu Blausäure hat Attfield nach Beobachtungen von Robbin's[4]) Mittheilungen gemacht. Lässt man eine wässrige Lösung beider Substanzen stehen, so scheidet sich nach etwa 10 Tagen ein weisser körniger Niederschlag ab. Attfield erkannte denselben als Oxamid und erklärt dessen Bildung nach der Gleichung $2\,HO_2 + 2\,C_2\,NH = C_4\,H_4\,N_2\,O_4$.

Nach L. Carius[5]) verbindet sich höchst concentrirtes Wasserstoffhyperoxyd langsam mit Aethylen und deren Homologen, wobei Aethylenalkohol u. s. w. gebildet wird.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 121. — [2]) Bullet. de la soc. chim. Séance 11. Mai 1860; Jahresb. 1860, S. 66. — [3]) Verhandl. d. Bas. Ges. Thl. II, Heft IV, S. 507. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVIII, S. 128; Journ. of the chem. soc. London [2.] Vol. I, p. 94. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 209.

Kolbe[1]) legt dem Wasserstoffhyperoxyd die Fähigkeit bei in organischen Radicalen ein Atom Wasserstoff zu vertreten. So betrachtet er z. B. die Glycolsäure und Milchsäure als Abkömmlinge der Essigsäure und Propionsäure, indem 1 Atom Wasserstoff in den letztgenannten Säuren durch 1 Atom Wasserstoffhyperoxyd substituirt wurde. Eine directe Substituirung von Wasserstoff durch Wasserstoffhyperoxyd ist übrigens noch nicht gelungen. *Wd.*

Wasserstoffkalium s. Kaliumwasserstoff (Bd. IV, S. 298).

Wasserstoffkupfer s. Kupferwasserstoff.

Wasserstoffmetalle hat man oft die starren Verbindungen der Metalle mit Wasserstoff genannt gegenüber den gasförmigen Metallwasserstoffverbindungen wie Antimonwasserstoff u. s. w. Von den Wasserstoffmetallverbindungen ist nur wenig bekannt; sie sollen sich namentlich bilden, wenn die betreffenden Metalle bei der Elektrolyse im Wasser als negativer Pol dienen.

Wasserstoffoxysulfion, Wasserstoffoxyphosphion. Daniell schlug vor, die für sich nicht bekannten Verbindungen, welche in den Sauerstoffsäurehydraten mit Wasserstoff verbunden sind, wie SO_4 in Schwefelsäurehydrat (HSO_4), PO_8 in Phosphorsäurehydrat (H_3PO_8) als Oxysulfion u. s. w. zu bezeichnen, entsprechend dann die Verbindung mit Wasserstoff (Säurehydrate) und die Verbindungen mit Metallen (Salze) als Wasserstoffoxysulfion, Metalloxysulfion u. s. w. Dadurch soll dann angedeutet werden, dass man in diesen Verbindungen nicht Wasser oder Metalloxyd verbunden mit Säureanhydriden annimmt, sondern Wasserstoff oder Metalle verbunden mit dem Radical Oxysulfion ($SO_3 + O$ oder SO_4) u. s. w.

Wasserstoffphosphor, syn. **starrer Phosphorwasserstoff** (s. Bd. VI, S. 470).

Wasserstoffsäuren, *Hydracides*, s. unter **Säuren**, (Bd. VII, S, 23).

Wasserstoffsalze nennt L. Gmelin die Verbindungen von Ammoniak (NH_3) und den analogen wasserstoffhaltenden sauerstofffreien Verbindungen (Anilin u. s. w.) mit sogenannten Wasserstoffsäuren. Es wäre eben so irrig, den Sauerstoffsalzen Wasserstoffsalze gegenüberzustellen, wie den Sauerstoffsäuren Wasserstoffsäuren (s. unter Säure Bd. VII, S. 26). Vergl. d. Art. Wasserstoffbasen S. 584.

Wasserstoffschwefel, syn. **Wasserstoffpersulfid** und **Schwefelwasserstoff** (Bd. VII, S. 702).

Wasserstoffselenid, Wasserstofftellurid, s. **Selenwasserstoff** und **Tellurwasserstoff.**

Wasserstoffsilicium. Die bei der Zerlegung von Fluorsilicium mit Kalium erhaltene Masse soll nach dem Auswaschen mit

1) Lehrb. d. organ. Chem. S. 672 u. 790.

Wasser Wasserstoffsilicium enthalten (vgl. Siliciumwasserstoff Bd. VII, S. 985).

Wasserstoffsuboxyd ist nicht bekannt. Man glaubte früher eine solche Verbindung müsse durch Auflösen von Wasserstoff in Wasser erhalten werden; Kastner will der Lösung von Schwefelwasserstoff in Wasser den Schwefel entziehen, und so ein Suboxyd H_2O bilden (s. Gmelin's Handbuch 5. Aufl. Bd. I, S. 534).

Wasserstoffsulfid, syn. Schwefelwasserstoff (s. Bd. VII, S. 688).

Wasserstoffsupersulfid, syn. Wasserstoffschwefel, s. unter Schwefelwasserstoff (Bd. VII, S. 702).

Wassertalk, syn. Brucit.

Wasserstoffwismuth, s. Wismuthwasserstoff.

Wasserstoffzink, s. unter Zinkwasserstoff.

Wau, *Reseda luteola* L., *gaude*, *weld*. Diese Pflanze wächst häufig wild, sie wird in den verschiedenen Gegenden als Färberpflanze angebaut; die Stengel und Blätter enthalten ein gelbes Pigment das Luteolin, ein rothgelbes Pigment wahrscheinlich verändertes Luteolin, einen farblosen Bitterstoff, einen Riechstoff, Citronsäure, nach Braconnot Aepfelsäure.

Der Farbstoff das Luteolin ist von Chevreul zuerst dargestellt, in neuerer Zeit von Moldenhauer[1]) und von Schützenberger und Paraf[2]) untersucht. Hlasiwetz hält es für möglich, dass das Luteolin mit Quercetin oder einem Spaltungsproduct desselben identisch sei, was jedoch noch zu beweisen ist. Chevreul hatte das Luteolin aus den beim Erkalten des wässerigen Decots sich bildenden Flocken ausgezogen. Moldenhauer zieht den Wau mit Alkohol aus, dampft die Auflösung ab, wäscht mit etwas Wasser ab und zieht den Rückstand einige Mal mit kleinen Mengen Aether aus, um Harz zu lösen; bei wiederholtem Behandeln mit Aether löst sich dann das Luteolin auf und krystallisirt beim Abdampfen in grünen Krystallen; um diese zu reinigen, löst man sie in etwa 120 Thln. Alkohol und vermischt die Lösung mit dem 20fachen Volumen Wasser; beim Erhitzen löst sich alles auf, und beim Erkalten krystallisirt Luteolin, das durch wiederholte Behandlung in der angegebenen Weise gereinigt wird.

Schützenberger stellt das Luteolin dar, indem er den weingeistigen Auszug von Wau mit Wasser fällt, den Niederschlag mit auf 250° C. erhitztem Wasser in einem verschlossenen Gefässe auskocht; nach dem Erkalten hat sich das Luteolin dann in Krystallen ausgeschieden, die durch wiederholtes Lösen in überhitztem Wasser umkrystallisirt und gereinigt werden. Moldenhauer giebt für das trockene Luteolin

[1]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. C, S. 180; Journ. für prakt. Chem. Bd. LXX, S. 428. — [2]) Compt. rend. T. LII, p. 92. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 368; Chem. Centralbl. 1861, S. 271.

die empirische Formel $C_{40}H_{14}O_{16}$; nach Schützenberger ist ein Atom Luteolin $C_{24}H_8O_{10}$ [1]); im krystallisirten Zustande ist es nach ihm $C_{24}H_8O_{10} + 3HO$; es verliert über Schwefelsäure 1 Aeq. Wasser, das übrige (im Ganzen 10,3 Proc.) geht unter 150° C. fort.

Das Luteolin krystallisirt in gelben seidenglänzenden vierseitigen Krystallnadeln, es ist geruchlos und schmeckt schwach bitterlich; es löst sich in 14000 Thln. kaltem oder 5000 Thln. kochendem Wasser, in 37 Thln. Alkohol und 625 Thln. Aether. Das Luteolin sublimirt vorsichtig erhitzt in gelben Krystallen; es schmilzt etwas über 320° C. unter theilweiser Zersetzung zu einer braunen Masse. Es löst sich in verdünnten Säuren in der Kälte kaum, durch Erhitzen damit wird es nicht zersetzt; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich in der Kälte leicht, aus der rothgelben Lösung fällt Wasser unverändertes Luteolin. Salpetersäure färbt das Luteolin rothbraun, beim Kochen damit wird Oxalsäure gebildet. Sehr verdünnte Eisenoxydsalze färben die Luteolinlösung grün; eine concentrirtere Eisenchloridlösung wird braunroth. Es fällt nicht die Leimlösung. Mit wasserfreier Phosphorsäure auf 200° C. erhitzt giebt es einen rothen Körper, der sich mit violetter Farbe in Ammoniak löst.

Wird Luteolin mit wässerigem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Glasrohr 3 bis 4 Tage auf 100° C. erhitzt, so bildet sich eine dunkelgelbe Lösung, die beim Verdampfen einen dunkeln Rückstand giebt, der ein Amid (Luteolamid) zu enthalten scheint.

Das Luteolin hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, es röthet Lackmus, löst sich in reinen und kohlensauren Alkalien wie in Ammoniak mit gelber Farbe. Wird Luteolin mit Bleizucker beide in alkoholischer Lösung gemengt, so bildet sich ein schön gelber Niederschlag: $2PbO.C_{24}H_8O_{10}$. Das Kalisalz entspricht der Formel $2KO.C_{24}H_8O_{10}$. Durch Fällen von wässerigem Luteolin mit schwefelsaurem Kupfer wird ein brauner Niederschlag erhalten, der nahezu der Formel $3CuO.2C_{24}H_8O_{10}$ entspricht.

Der Wau dient zum Gelbfärben auf Seide und Baumwolle, weniger auf Wolle; durch Kochen mit verdünnten Säuren soll er zum Färben geeigneter werden (Liesching), doch ist er nach Moldenhauer kein Glucosid. Der Wau dient zur Darstellung des Waulacks, ein gelber Farblack, weiter von Schüttgelb u. s. w. Man kann den Waulack darstellen durch Abkochen von 1 Thl. Wau und 1 Thl. Alaun mit Wasser und Fällen der Lösung mit kohlensaurem Kali. Nach einem anderen Verfahren werden 5 Thle. Kreide mit 5 Thln. Wasser angerührt und mit 1 Thl. Alaun versetzt und gekocht, worauf man eine klare Abkochung von Wau zusetzt. Es ist wesentlich, dass Kreide und Alaun eisenfrei sind; weil der Wau Gerbstoff enthält, würde sonst die Farbe des Lacks sehr unrein ausfallen. Der Waulack wird in der Oel- und Wassermalerei, hauptsächlich in der Buntpapierfabrikation benutzt. *Fe.*

Waugelb, Waulack s. unter Wau.

[1]) Beide Formeln geben nahezu dieselbe Zusammensetzung:

	Berechnet		Gefunden	
	$C_{40}H_{14}O_{16}$	$C_{24}H_8O_{10}$	Moldenhauer.	Schützenberger.
Kohlenstoff	62,8	62,1	62,7	62,1
Wasserstoff	3,6	3,4	3,8	3,6
Sauerstoff	33,5	34,5	33,5	34,3

Wavellit, Devonit, Lasionit, Faserzeolith zum Theil, strahliger Hydrargillit, Striegisan, prismatisches Wavellin-Haloïd, *Alumine hydro-phosphatée*, *Subphosphate of Alumine*, *Hydrargillite*, $3 Al_2O_3 . 2 PO_5 + 13 HO$, nach den Analysen des von Barnstaple in Devonshire und Amberg in Bayern nach Fuchs[1]), des von Barnstaple in Devonshire nach Davy[2]) und Berzelius[3]), des von Langenstriegis bei Freiberg in Sachsen nach O. Erdmann[4]), des von Zbirow bei Beraun in Böhmen nach Hermann[5]), des von Allendorf nach Sonnenschein[6]) und des von Steamboat in Chester County in Pennsylvanien nach F. A. Genth[7]), wie G. Städeler[8]) des von Loughill in der Grafschaft Limerick nach Gage[9]) die Formel annimmt, wogegen C. Rammelsberg[10]) nur 12 HO schreibt. Die gewöhnlich nur nadelförmigen Krystalle dieses Minerals sind orthorhombische und zeigen vorherrschend die Combination des Prisma $\infty P = 126^0 25'$, der Längsflächen und des Querdoma $P \bar{\infty} = 106^0 46'$, sind parallel dem Prisma und Querdoma spaltbar, meist radial gruppirt und bilden dadurch kugelige, halbkugelige oder sternförmige Gruppen mit strahliger bis faseriger Absonderung, welche auf Klüften aufgewachsen sind oder in grösserer Menge derselben ausfüllend mit einander verwachsen sind und dadurch plattenförmig erscheinen. Der Wavellit ist farblos, weiss, grau, gelb, grün, blau, braun, glasartig- bis seidenartig-glänzend, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, spröde, hat die Härte = 3,5 bis 4,0 und das specif. Gewicht = 2,3 bis 2,5. Im Glaskolben erhitzt giebt er Wasser aus, welches etwas Fluor enthält. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, schwillt etwas an und färbt die Flamme schwach blaulichgrün, besonders wenn er vorher mit Schwefelsäure befeuchtet wurde; mit Kobaltsolution befeuchtet und geglüht wird er blau. In Säuren ist er auflöslich, desgleichen in Kalilauge; mit Schwefelsäure erwärmt entwickelt er oft etwas Fluorwasserstoffsäure, deren Menge aber meist nur sehr gering ist und daher nicht in der Formel aufgenommen wurde. *K.*

Websterit, syn. Aluminit.

Wedgwood-Pyrometer, s. unter Pyrometer (s. Bd. VI, S. 713).

Wedgwood-Steingut, s. unter Thonwaaren (Bd VIII, S. 791).

Weg, nasser und trockener. Bei Einwirkung von tropfbarflüssigen Körpern oder von starren Körpern im gelösten Zustande sagt man, es gehe hier die Reaction auf nassem Wege *via humida* vor sich. Findet chemische Zersetzung starrer Körper durch Schmelzen statt, so heisst das der trockene Weg *via sicca*.

Wegschnecken. Mehrere Arten Limax enthalten einen durch verdünnte Salpetersäure ausziehbaren in verdünnter Lösung

1) Schweigg. Journ. Bd. XVIII, S. 288; Bd. XXIV, S. 121. — 2) Philos. Transact. T. I, p. 155. — 3) Schweigg. Journ. Bd. XXVII, S. 63. — 4) Ebendas. Bd. LXIX, S. 154. — 5) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIII, S. 288. — 6) Ebendas. Bd. LIII, S. 344. — 7) Silim. Americ. Journ. [2.] T. XXIII, p. 423. — 8) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 305. — 9) Journ. Geolog. Soc. of Dublin. Vol. VIII, p. 73. — 10) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 336.

violetten, in concentrirter Lösung braunen oder schwarzen Farbstoff (Vogel und Reischauer[1]).

Wehrlit nannte F. v. Kobell[2]) ein am Berge Kecskefar bei Szurraskö im Zemescher Comitate in Ungarn mit Brauneisenerz vorkommendes Mineral, welches nach Wehrle[3]) 34,6 Proc. Kieselsäure, 42,38 Eisenoxyd, 15,78 Eisenoxydul, 0,28 Manganoxyd, 5,84 Kalk, 0,12 Thonerde, 1,00 Wasser enthält und von Zipser[4]) als Lievrit beschrieben wurde. Dasselbe ist krystallinisch körnig, bildet derbe Massen, zeigt Spuren von Blätterdurchgängen, ist eisenschwarz mit einem Stich ins Grüne, hat grünlichgrauen Strich, unvollkommen metallischen Glanz, ist undurchsichtig, etwas magnetisch, hat die Härte = 6,0 und das specif. Gewicht = 3,90. Vor dem Löthrohre ist es sehr schwer schmelzbar, mit Borax zeigt es starke Eisenreaction und in Salzäure wird es unvollständig zersetzt. *K.*

Weichbrauneisenerz, syn. Lepidokrokit.

Weichbraunstein s. Braunstein.

Weicheisenkies, syn. Strahlkies (Bd. VIII, S. 340).

Weichfloss, syn. luckiges Floss, eine Abart des Spiegeleisens (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 992).

Weichgewächs, syn. Silberglanz.

Weichharze, s. unter Harze (Bd. III, S. 817).

Weichmanganerz s. Braunstein.

Weichrotheisenerz, Rotheisenerz heisst die röthliche oder rothe und weichere krystallinische Varietät des Hämalit, zum Unterschied von dem eisenschwarzen metallisch glänzenden und härteren Eisenglanz.

Weichsel. Die Rinde des Weichselholzes von *Prunus Mahaleb* L. enthält Gerbsäure, Fett, Wachs, Zucker u. s. w., nach Kittel[5]) auch Cumarin, welches nach ihm diesem Holz den eigenthümlichen Geruch giebt. Die bei 100° C. getrocknete Rinde gab 11,2 Proc. Asche, welche in 100 Thln. enthält: 6,8 Kali (mit wenig Natron), 49,2 Kalk, 3,4 Magnesia, 0,2 Eisenoxyd, 0,2 Phosphorsäure, 0,9 Kieselsäure, 39,2 Kohlensäure, wenig Schwefelsäure und Salzsäure.

Weichselmarmor, *Marbre griotte*, ist von den Marmorschleifern ein röthlicher Thonschiefer genannt worden, welcher durch eingewachsene rundliche Kalkspathkerne mandelsteinartig erscheint.

Weichstein, syn. Topfstein (s. d. Art. Bd. VIII, S. 923).

Weichzerrennen nennt man das Frischen des Eisens (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1051).

Weide, Weidenbaum, *Salix*. Das Holz ist weiss und leicht, sein specifisches Gewicht ist frisch (von *S. alba*) 0,982, lufttrocken 0,487 (Schübler). Das frische Holz enthält 50 Proc. Wasser, das lufttrockene Holz giebt 0,28 Proc. Pottasche. Die Weidenrinde enthält talgartiges und wachsartiges Fett, Farbstoff, Eisensalze, grün färbenden Gerbstoff (2,3

[1]) Buchn. N. Repert. Bd. VI (1853), S. 355. — [2]) Dessen Grundzüge d. Mineral. S. 313. — [3]) N. Jahrb. f. Mineral. 1834, S. 630. — [4]) Ebendas. S. 27. — [5]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Chem. Bd. VII, S. 12.

Proc. nach Davy), eine organische Säure, deren Magnesiasalz in Wasser und Alkohol löslich ist, und neben anderen gewöhnlichen Pflanzenstoffen einen krystallisirbaren Bitterstoff das Salicin (s. Bd. VII, S. 60), den Buchner unrein aus *Salix incana* und *S. vitellina*, Leroux rein aus *S. helix* dargestellt hatten. Nach Braconnot enthalten die Rinden von *S. fissa*, *S. amygdalina* u. a. Salicin; in den Rinden von *S. alba*, *S. triandra*, *S. viminalis*, *S. babylonica*, *S. incana* u. a. m. konnte er nicht Salicin finden. Nach Buchner enthält aber die Rinde von *S. incana*, nach Hopff die von *S. viminalis*, nach Peschier die von *S. alba* Salicin. Es ist wahrscheinlich, dass alle Weiderinden von bitterem Geschmack Salicin enthalten, einige mehr andere weniger; das Alter (zwei- und dreijährige Aeste sollen am meisten Salicin enthalten) und der Standort mögen von wesentlichem Einfluss sein.

Man nimmt an, dass das Salicin die seit alten Zeiten bekannte Wirksamkeit der Weidenrinde als fiebervertreibendes Mittel bedinge.

Die Aschenbestandtheile der Rinde von *Salix vitellina* sind von Reichardt [1]) untersucht; 1000 Thle. der getrockneten unteren und älteren starkeren Rinde geben die Asche I, der dünneren oberen Rinde die Asche II.

	I.	II.
Kohlensaures Kali	7,8	11,0
Chlorkalium	0,3	0,1
Kohlensauren Kalk	46,3	52,7
Schwefelsauren Kalk . . .	1,9	2,1
Phosphorsauren Kalk . .	1,5	4,4
Kieselsauren Kalk	1,0	0,7
Kohlensaure Magnesia . .	3,2	4,2
Kohlensaures Manganoxydul	0,1	1,1
Phosphorsaure Thonerde .	0,4	0,4
Phosphorsaures Eisenoxyd .	2,8	0,8
	65,3	77,5

Von I waren 14,5 in Wasser löslich, 51,0 darin nicht löslich, von II waren 24,4 löslich, 53,4 unlöslich.

In Bezug auf Verhältniss der einzelnen Theile in verschiedenen Jahreszeiten bei *Salix vitellina* enthalten 100 Theile frischer Zweige der Weide

	im Frühjahr		im Herbst	
	80,1 Blätter,	19,9 Holz u. Rinde,	39,7 Blätter,	60,3 Holz u. Rinde.
Und diese enthalten:				
Wasser	60,7	16,1	27,2	36,6
Trockensubstanz . .	19,4	3,8	12,5	23,7
und darin Asche . .	0,67	0,16	0,71	0,58

Das Verhältniss der Blätter zum Holz mit Rinde war im Frühling (22. Juni 1852) 4,03 : 1, im Herbst (17. September 1851) = 0,66 : 1. 1000 Theile dieser frischen Substanz enthielten

	im Frühjahr		im Herbst	
	Blätter	Holz mit Rinde	Blätter	Holz mit Rinde
Wasser	758,1	809,7	684,0	606,7
Trockensubstanz	241,9	190,3	316,0	393,3

und darin Asche, welche enthält:

[1]) Annal. d. Pharm. [2.] Bd. LXXIII, S. 257; Pharm. Centralbl. 1853, S. 267 u. 277.

Kohlensaures Kali	3,3	3,3	12,6	5,1
Chlorkalium	0,1	0,2	0,5	0,1
Schwefelsaures Kali	4,1	3,9	2,8	0,5
Kohlensauren Kalk	3,0	—	9,1	5,3
Schwefelsauren Kalk . . .	0,1	0,4	0,2	0,1
Phosphorsauren Kalk . . .	3,2	5,0	5,0	3,0
Kieselsauren Kalk	0,1	—	0,6	0,02
Kohlensaure Magnesia . .	2,0	0,01	2,4	1,4
Phosphorsaure Magnesia .	—	1,0	—	—
Kieselsaure Magnesia . . .	—	0,06	—	—
Phosphorsaure Thonerde .	0,1	0,1	0,1	0,1
Phosphorsaures Eisenoxyd .	0,3	0,7	0,4	0,1
Kohlensaures Manganoxydul	0,03	0,2	0,1	0,1
	16,4	15,0	33,8	15,9

Die Rinde wird zuweilen als Arzneimittel, hauptsächlich zur Darstellung von Salicin benutzt; sie dient ferner als Gerbmaterial besonders für das sogenannte dänische Leder. *Fe.*

Weidenbitter. Der Bitterstoff der Weidenrinde ist das Salicin (Bd. VII, S. 60).

Weidenerde. Die durch Vermodern von alten Weiden entstandene humusreiche Dammerde.

Weihrauch, *Olibanum*, Gummi olibanum heisst der an der Luft erhärtete Milchsaft verschiedener zu der Familie der Amyrideae gehörigen Bäume. Man unterscheidet arabischen (eigentlich afrikanischen) Weihrauch von der in Abyssinien heimischen *Boswellia floribunda Royle* (*B. papyrifera* Hochst. *Plösslea floribunda* Endl.); und ostindischen Weihrauch von *Boswellia serrata* Stackhouse (*B. thurifera* Colebr.), der auf Koromandel und in Persien gesammelt wird. Beide Sorten zeigen im Aeusseren wenig oder gar keine Verschiedenheit. Die reineren ausgesuchten Stücke des Weihrauchs *Olibanum electum* sind tropfenförmig rundlich oder länglich, blassgelb oder röthlich undurchsichtig oder ein wenig durchscheinend, aussen weisslich bestäubt, rauh anzufühlen. Sie lassen sich leicht zerschlagen und zeigen einen splitterigen wachsglänzenden Bruch, das Pulver ist weiss. Specif. Gew. = 1,22. Der Weihrauch schmeckt balsamisch bitter und scharf und hat einen schwach balsamischen Geruch, der beim Erhitzen unter gleichzeitigem theilweisen Schmelzen stärker hervortritt. In höherer Temperatur verbrennt er mit stark russender Flamme, etwa 3 Proc. Asche hinterlassend. Mit Wasser zerrieben giebt der Weihrauch eine Art Emulsion, in Alkohol ist er grösstentheils löslich. Die unreineren Stücke sind meist zu grösseren Massen zusammengebacken, von dunklerer Farbe.

Braconnot fand im Weihrauch ein blassgelbes flüchtiges Oel, Harz, Gummi und Bassorin. Der ostindische hat nach O'Shaugnessy dieselben Bestandtheile, aber in anderen Verhältnissen, nämlich bedeutend mehr flüchtiges Oel, viel weniger Gummi und Bassorin. *Wp.*

Wein, *vinum*[1]), ist im Allgemeinen der gegohrene Saft süsser Früchte. Man bezeichnet dann die Art des Weines nach der Pflanze

[1]) Das griechische Wort οἶνος wurde mit dem äolischen Digamma gesprochen,

wie **Palmenwein**, **Birkenwein**, **Johannisbeerwein**, **Traubenwein**. In den gemässigten Klimaten wird unter der Benennung Wein ausschliesslich der gegohrene Saft der Trauben von *Vitis vinifera* verstanden, und in diesem Sinne bedienen wir uns hier desselben. Man unterscheidet dann gewöhnlich als **Obstwein** den aus Aepfeln oder Birnen erhaltenen Wein; Wein aus Johannisbeeren Stachelbeeren u. s. w. wird nicht im Grossen dargestellt. Der Weinstock wächst nur in den gemässigten Klimaten und hört im Süden dort auf, wo die Palme anfängt. Seine Erstreckung geht vom brittischen Canal oberhalb Paris durch Nordfrankreich, berührt bei Bonn den Rhein, und behält diesen als Grenze bis an den Main; dann geht die Linie mit Ausschluss von Norddeutschland dem Mainthal entlang nach Thüringen, berührt bei Meissen die Elbe, über Guben bis nach Grüneberg, wo sie mit dem 52. Grade ihre höchste nördliche Breite auf der ganzen Erde erreicht. Von da fällt die Linie nach Süden, Böhmen einschliessend, und zieht nördlich vom Schwarzen Meer und Kaspischen See bis nach China. Die südliche Grenze ist die Küste von Nordafrika bis Aegypten; sie springt dann aufwärts mit Ausschluss von Arabien, Vorder- und Hinterindien. Das Heimathland der Weinrebe ist nicht mehr aufzufinden, und der ursprüngliche Weinstock existirt ohne Zweifel auch nicht mehr. Viele tausend Spielarten des Weinstocks von einer Erstaunen erregenden Mannigfaltigkeit sind unter der Hand und Pflege des Menschen entstanden.

und da *οι* immer und auch jetzt noch wie *ι* ausgesprochen wurde, so lautete das Wort *vinos*, woraus das lateinische und daraus das deutsche Wort entstanden; ähnlich wie *vicus* aus *οἶκος*, *ovis* aus *οἶς*.

Literatur. Besondere Werke: G. J. Mulder, die Chemie des Weins. Aus dem Holländischen von K. Arenz, 1856 (sehr gründliche und umfassende Abhandlung mit eigenen Untersuchungen). — J. Maumené, sur le travail des vins, Paris 1858 (enthält nichts Eigenthümliches, sehr breit). — J. Ph. Bronner, der Weinbau am Rhein, 3 Hefte, 1833 bis 1839 (sehr gründlich und umfassend, besonders das Praktische betreffend). — B. Kölges, Bibliothek der Weinbereitungskunde, Frankfurt 1848 (unbedeutend). — S. Muhl, der Weinbau an der Mosel und Saar, Trier 1845 (rein praktisch). — Dr. Ludw. Gall, praktische Anleitung feinste Desertweine etc. zu bereiten, Trier 1861, 2 Hefte, so wie viele kleinere Brochüren (sehr breit durch heftige Polemik, sonst inhaltreich). — J. T. Pohl, Behelfe zum Gallisiren der Weine, Wien 1863 (besonders die optische Zuckerprobe behandelnd; brauchbar). — G. T. Meyer, fünf Weinbriefe, Stuttgart 1863. — Fr. Mohr, der Weinstock und der Wein, Coblenz 1863.

Journalistisches: Fr. Anthon, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 76; Bd. CLI, S. 213; Bd. CLIII, S. 303 u. 383; Bd. CLIV, S. 149 u. 223; Bd. CLVII, S. 213 u. 300 (alles sehr inhaltreich und wichtig). — Paul Bronner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 59; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 144. — Pelouze u. Liebig (Oenanthäther), Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 245. — Pohl (Temperatur der Gährung), Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 134. — Schwann, Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 184. — Schmidt in Dorpat, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 171; Bd. CXXVI, S. 126. — Pétiot, Bulletin de la soc. d'Encour. August 1857, S. 559; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVII, S. 61. — Hermann Hofmann, von Mohl u. Schlechtendahl botanische Zeitung 1860, Nr. 5 u. 6; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 228; Chem. Centralbl. 1860, S. 890. — van den Broek, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 75. — Schröder u. Dusch, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 232. — H. Schröder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 35; Bd. CXVII, S. 273. — Pasteur, Institut 1857, S. 425; 1859, S. 111; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 451 u. 506; Bd. LXXIV, S. 512; Chem. Gaz. 1858, S. 61; Kopp u. Liebig's Jahresber. 1857, S. 508; 1858, S. 484; 1859, S. 549; Compt. rend. T. XLV, p. 1032; T. XLVI, p. 179 u. 857; T. XLVIII, p. 640.

Die Bereitung des Weines reicht bis in unvordenkliche Zeiten und sicherlich weiter zurück, als geschichtliche Denkmale uns mittheilen können. Die Entdeckung der Weinbereitung war für diejenigen, welche Trauben hatten, eine Sache der Nothwendigkeit.

Die roheste Weinbereitung bestand darin, dass man den ausgepressten Saft der Beere in lose verschlossenen Gefässen sich selbst überliess, bis er sich abklärte und seine neuen Eigenschaften erlangt hatte, und so wird im Grossen und Ganzen noch der meiste Wein hergestellt. Dabei zeigten sich folgende grosse Unterschiede: die Weine der südlichen Gegenden blieben nach der Gährung noch süss, und hatten einen grossen Gehalt von Weingeist, aber wenig Blume; diese hat bei ihnen einen gemeinschaftlichen Charakter, nämlich die Blume der Madeira- Port- Sherry- Constantia-Weine. Die Weine der nördlichen Gegenden waren ärmer an Weingeist, meistens zu reich an Säure, aber sie enthielten einen Wohlgeruch in Menge und Mannigfaltigkeit, der sie ganz besonders auszeichnete. Die Weine der mittleren Region Oberitalien, Tyrol, Dalmatien, entbehren zugleich des Feuers der südlichen und der Blume der nördlichen Weine. Die edelsten Weine der Erde wachsen hart an der nördlichen Grenze der Weinverbreitung. Nicht weit vom Johannisberg, dem Steinberg nach Norden hört der Weinbau ganz und gar auf. Stellenweise ein paar tausend Schritte hinter edlen Lagen fängt der Wald an.

Nachdem die Trauben gereift sind, werden sie gesammelt und in die Kelterräume gebracht. Hier werden sie zerstampft und auf der Kelter ausgepresst. Die erste Abweichung im Verfahren besteht darin, dass man die Kämme der Trauben vorher entfernt, oder dass man sie sammt den Kämmen auspresst. Das letztere geschieht hauptsächlich nur um die Arbeit des Abbeerens zu ersparen, und weil die Trauben sich mit den Kämmen leichter pressen lassen, während sie ohne Kämme leicht breiartig unter der Kelter hervorquellen. Allein die Gegenwart der Kämme kann den Most nur verschlechtern, indem sie ihm freie Säure und Gerbsäure mittheilen. Eine geläuterte Praxis hat sich zur Entfernung der Kämme vor dem Keltern ausgesprochen. Die Trauben werden auf einem weitmaschigen Siebe gewälzt, wodurch sich die Beeren von den Kämmen trennen und durchfallen. Die Beeren werden alsdann zerquetscht, was sehr roh und unvollständig durch Stampfen in hölzernen Bütten geschieht, weit schneller und vollständiger aber durch die Traubenmühle. Diese besteht aus zwei hölzernen Walzen von mindestens 8 Zoll Durchmesser, welche so weit auseinander stehen, dass ein Traubenkern ungequetscht durchgehen kann. Die Walzen bewegen sich beide nach der Mitte zu, wenn die eine in diesem Sinne mit der Hand gedreht wird. Die Traubenmühle quetscht sehr rasch und vollständig grosse Mengen von Trauben. Man lässt jetzt gewöhnlich den Most so vollständig als möglich ablaufen, bringt dann den Rest der Beeren auf die Kelter und presst so vollständig aus, als es die Maschine gestattet. Man überlässt dann den Most in kühlen Räumen der Gährung, entweder in liegenden Fässern, deren Spund lose mit einem Traubenblatte und etwas Sand bedeckt ist, oder mit einer doppelt gebogenen Glasröhre, die aussen in ein kleines Gefäss mit Wasser taucht.

Wenn man den ausgepressten Most ohne weiteren Zusatz der Gährung aussetzt, so erzeugt man dadurch die sogenannten Naturweine.

Diese sind in südlichen Ländern fast immer gleich gut, und man unterscheidet keine Jahrgänge. In nördlichen Gegenden, wo die günstigen Jahre zu den Seltenheiten gehören, erzeugt man in diesen einen vortrefflichen starken und bouquetreichen Wein, dagegen in den kalten Jahren einen zwar bouquetreichen aber durch übermässige Säure und mangelnden Weingeistgehalt kaum geniessbaren Wein. Darum wird auch in diesen Gegenden der Jahrgang ebenso scharf betont wie der Ursprungsort, und zu einer vollständigen Weinetiquette gehören beide Angaben. Daher stammen denn auch die zuletzt mit vielem Erfolg gekrönten Versuche, die Weine schlechter Jahrgänge naturgemäss zu verbessern.

Der Most geräth nach einiger Zeit von selbst in Gährung, jene bekannte Bewegung der Stoffwandlung, welche früher (s. Bd. III, S. 217) speciell behandelt ist. Seit jener Zeit sind aber unsere Erfahrungen so sehr bereichert und unsere Ansichten so verändert worden, dass es geboten ist, das Hinzugewonnene hier aufzunehmen. Ursprünglich gab die Beobachtung von Gay-Lussac, dass ein unter Quecksilber und ohne Zutritt von Luft ausgepresster Most nicht ins Gähren kam, wohl aber wenn man ihm eine Blase Luft hinzuliess, zu der Ansicht Veranlassung, dass der Sauerstoff der Luft eine Veränderung in dem eiweissartigen Stoffe des Mostes hervorbringe, welche die Erscheinungen der Gährung zur Folge habe. Man nennt diese Ansicht die chemische Theorie der Gährung. Sie wurde durch die Thatsache umgestossen, dass geglühte Luft wie ganz reines Sauerstoffgas oder durch Schwefelsäure oder Baumwolle filtrirte Luft keine Gährung erzeugt. Unterdessen war von Cagniard de la Tour die Existenz gewisser Organismen bei gährenden Flüssigkeiten beobachtet worden, und man brachte damit die Bildung von Alkohol und Kohlensäure in Verbindung. Nachdem diese Theorie, welche man die Vegetationstheorie nennt, sich zuerst in ihren Anforderungen überhoben hatte, ist sie jetzt auf ihr gehöriges Maass zurückgeführt worden und die widerstrebenden Meinungen haben sich wesentlich abgeklärt und der Allgewalt der Thatsachen untergeordnet.

Wenn man den Saft irgend einer Obstart unter geeigneten Umständen der Gährung überlässt, so wird man wahrnehmen, dass nicht eher Kohlensäureentwickelung eintritt, bis sich in der Flüssigkeit wirklich gebildete Hefenzellen vorfinden. Die Hefenbildung geht unverkennbar der geistigen Gährung voraus, und muss als ein von derselben unabhängiger Vorgang angesehen werden. Man kann dies auch daraus entnehmen, dass reine Zuckerlösungen, die also frei von Stickstoffsubstanzen und hefebildenden Stoffen sind, durch Wein- und Bierhefe schnell in Gährung gerathen und regelmässig vergähren, wobei die Menge des zersetzten Zuckers im Verhältniss steht zu der consumirten wirkungslos gewordenen Menge der Hefe. Hieraus geht hervor, dass aus der Menge der bei der geistigen Gährung sich bildenden Hefe keine Folgerungen auf die zersetzte Menge Zucker oder die gebildete Menge Alkohol gezogen werden können, wohl aber dass durch Bestimmung der zersetzten Zuckermenge auf wirklich verbrauchte Hefe, und umgekehrt aus der Menge der verbrauchten Hefe auf die Menge des zersetzten Zuckers gefolgert werden kann.

Es stehen sonach Hefenbildung und Alkoholbildung nicht in unmittelbarer Beziehung zu einander, denn es kann Alkoholbildung ohne

Hefebildung stattfinden, wie in dem Falle der Zuckervergährung mit fertiger Hefe, und es können Hefezellen oder wirksame Hefe entstehen, ohne dass gleichzeitig Alkohol gebildet wird, wie beim obergährigen Bier, wo Hefe in einem ungeheuren Uebermaass entsteht, und noch mehr bei der Bereitung der Kunst- oder Presshefe. Man hat häufig die Ansicht ausgesprochen, dass die Bildung der Hefekügelchen die einzige und letzte Ursache der weinigen Gährung sei. Diese Ansicht ist vollkommen unbegründet, und es ist klar, dass nicht mit dem Vegetationsact der Hefe, sondern erst nach vollendeter Entwickelung des Hefenpilzes, wenn man ihn so nennen will, die Zersetzung des Zuckers beginnt und zwar als eine selbstständige Wirkung der bereits gebildeten Hefenzelle. Diese scharfe Unterscheidung der Hefenbildung und Hefenwirkung rührt von Friedrich Anthon in Prag her, und kann als die wichtigste Erweiterung der Gährungschemie angesehen werden. Die Bildung der Hefe ist das Resultat eines Vegetationsprocesses, der mit der unmittelbaren Bildung des Alkohols gar nichts zu schaffen hat; Hefenwirkung dagegen in Bezug auf geistige Gährung ist das mit dem Absterben dem Verwesen der lebenden Pilze zusammenfallende und dadurch bedingte Zerfallen des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure. Dass beide, Bildung und Wirkung der Hefe, bei den meisten geistigen Gährungen gleichzeitig auftreten, ist für den Gährungsprocess selbst ganz unwesentlich, und kann um so weniger auffallen, als wir ähnliche Erscheinungen über gleichzeitiges Entstehen und Vergehen lebender Wesen in der Natur überall vorfinden. Es ist noch der Umstand hervorzuheben, dass nicht von dem in einem Moste oder einer Würze vorhandenen Eiweiss oder Pflanzenleim oder den stickstoffhaltigen Bestandtheilen überhaupt unmittelbar die geistige Gährung ausgeht, sondern dass diese Stoffe blos das Material für die werdende Hefe sind, welche erst, nachdem sie ausgebildet ist und als pflanzliches Wesen ihre Vollkommenheit erreicht hat, dadurch als geistiges Ferment zu wirken beginnt, dass sie als pflanzliches Wesen wieder untergeht. Keine einzige der in der geistigen Gährungsflüssigkeit entstehenden Hefezellen nimmt an der Zersetzung des Zuckers Antheil, bevor sie ausgebildet ist. Die werdende Hefe ist dem Zucker gegenüber nur ein lebendiges aber nicht chemischthätiges Wesen; das letzte beginnt sie mit dem Zerfallen ihres Lebens zu werden. Es ist auch kaum denkbar, dass zwei so verschiedene Ursachen, wie das Werden und Vergehen eines Wesens, eine und dieselbe Wirkung haben sollen. Jede andere Wirkung und zwar jede unmittelbare Wirkung der hefenbildenden Stoffe, bevor sie sich zu Hefenzellen ausgebildet haben, bedingt einen unregelmässigen Verlauf der Gährung und eine krankhafte Beschaffenheit der Hefe.

Es bietet sich nun die Frage dar, woher die Veranlassung zu der Bildung der Hefenzellen kommt. Wir haben schon den Versuch angeführt, welcher beweist, dass der Sauerstoff allein die Gährung nicht einleitet. Wir schliessen daraus, dass die in der Luft befindlichen Stoffe, welche die Gährung einleiten, sowohl in der glühenden Röhre zerstört, als auch in der Schwefelsäure und Baumwolle zurückgehalten werden. Das Zerstören der gährungerregenden Eigenschaft durch Hitze deutet darauf hin, dass organische Stoffe zu Grunde liegen, und diese kann man sich nur als Keime, Eier, Sporen denken, weil sie die Eigenschaft der Reproduction haben. In der That war dies schon früher ein gewichtiger Einwand gegen die chemische Gährungstheorie, dass der

Sauerstoff nur im Verhältniss seiner Menge erregend wirken könne und dass derselbe Sauerstoff nicht zweimal hinter einander im selben Sinne wirken könne. Es war damit unerklärlich, dass die kleinste Blase atmosphärischer Luft eben so gut ein Stückfass Most als einen Fingerhut voll in Gährung setzen könne[1]). Nun stimmt aber diese Erscheinung gerade vollständig mit der Vegetationstheorie, denn es ist die wesentlichste Eigenschaft eines Keimes, dass wenn die passenden Stoffe vorhanden sind, seine Vervielfältigung gar keine Grenzen hat. Nach Betrachtung aller dieser Thatsachen und Schlüsse werden wir zu der Ueberzeugung geführt, dass die fraglichen Keime, welche unzweifelhaft in der Atmosphäre schweben, und von denen die Selbstgährungen eingeleitet werden, nichts anderes sind, als die Sporen oder Samen von verschiedenen Schimmelgattungen. Von diesen ist bekannt, dass sie nicht nur unter den mannigfaltigsten Umständen sondern auch in ungeheurer Menge der Zahl nach gebildet werden, dass sie wegen ihrer Leichtigkeit ihrer so ausserordentlichen Kleinheit und staubartigen Beschaffenheit sich besonders leicht in der Luft verbreiten und sich in ihr lange schwebend zu erhalten vermögen. Weiter ist von diesen Sporen bekannt, dass sie ihre Keimkraft durch das Trocknen nicht verlieren, sondern dass diese dadurch nur noch länger erhalten bleibt. In dieser Richtung bedarf die Ansicht auch wohl keiner weiteren Begründung. Dagegen erscheint es nothwendig nachzuweisen, dass die Schimmelsporen wirklich die in Rede stehende Eigenschaft besitzen. Viele von denen, welche sich mit Bereitung von Obstweinen beschäftigen, werden aus eigener Erfahrung wissen, dass der Obstmaisch, das zerquetschte Obst, zwei sehr verschiedene Veränderungen zu erleiden im Stande ist. Lässt man dicken Obstmaisch bei mässigem Luftzutritt ruhig stehen, so wird man schon nach 48 Stunden auf der Oberfläche eine Schimmelbildung wahrnehmen, die immer mehr um sich greift, ohne dass sich geistige Gährung einstellt: der Obstmaisch verdirbt. Wenn man denselben aber nicht ruhig stehen lässt, sondern täglich mehreremale gut umrührt, so tritt keine Schimmelbildung sondern geistige Gährung ein in der Regel nach 36 bis 48 Stunden. Ja noch mehr: lässt man die Schimmelbildung auf der Oberfläche erst Platz greifen und beginnt dann mit dem Umrühren, so hört in den meisten Fällen jede Schimmelbildung auf, und es tritt nicht nur geistige Gährung ein, sondern es verschwindet sogar der dumpfige widrige Geruch, der sich mit der Schimmelbildung eingestellt hatte. Diese Thatsache beweist unwiderleglich, dass die Schimmelsporen, welche von der Luft auf die Oberfläche des Obstmaisches ausgestreut werden, ganz verschiedene Erscheinungen hervorzubringen im Stande sind, je nachdem man sie zwingt, in dieser oder jener Richtung hin ihre Lebensthätigkeit zu entfalten. Einmal können sie sich ungestört zu neuen Gebilden derselben Art entwickeln, ein anderes Mal bei Ausschluss eines Theiles der Bedingungen der Luft werden sie zu Hefenzellen. Ist der Apfel- und Birnmaisch dicklich, so schimmelt er nur, weil die Schimmelsporen nicht einsinken können, und bei Zutritt

[1]) Ueber die Wirkung des Sauerstoffs auf den Weinmost s. Pasteur Compt. rend. T. LVII, p. 936; T. LVIII, p. 93. Béchamp (Compt. rend. T. LVII, p. 112) giebt an, dass beim Gähren des Weinmostes an freier Luft sich verschiedene Hefenarten bilden; dass beim Gähren des filtrirten Saftes in einer abgeschlossenen Atmosphäre sich nur eine Hefenart bilde, der gegohrene Saft sei dann aber im Geschmack und Geruch sehr verschieden vom Wein, der an freier Luft gegohren habe.

der Luft ungehindert in dem Obstmaisch Wurzel fassen und sich zu Schimmel entwickeln. Im flüssigen Traubenmost dagegen bleibt die Spore nicht auf der Oberfläche schweben, sondern wird durch das Abfliessen von der Kelter und Eingiessen in das Fass eingetaucht, wo sie nun bei Abschluss der Luft keinen Schimmel, sondern Hefezellen erzeugt. Aber auch umgekehrt ist nichts so sehr zur Schimmelbildung geneigt als Hefe, wie viele Erfahrungen in der Gährungstechnik hinreichend beweisen.

Nachdem die Natur des Vorganges in der Gährung erkannt ist, so kehren wir zur Leitung der Gährung zurück und hier bietet sich vorerst die Frage über die einzuhaltende Temperatur an. Man unterscheidet drei Stadien der Gährung; die erste die Hauptgährung, welche gewöhnlich in drei bis vier Wochen verläuft; die zweite als die stille oder Jungweingährung bis ins folgende Frühjahr, und die dritte die Lagergährung, bis zur vollständigen Reife des Weines.

Die Hauptgährung besitzt ihrem Wesen nach die vollkommenste Aehnlichkeit mit der Haupt- oder Vordergährung der Bierwürze und der Branntweinmaische. In ihr findet die Umsetzung des grösseren Theiles des vorhandenen Zuckers in Alkohol, Kohlensäure, Glycerin und Bernsteinsäure statt, sowie die Ausstossung von Hefe. Nach Abschluss dieses Stadiums bleibt wie bei der Bier- und Branntweingährung ein Theil des Zuckers unzerlegt, sowie die stickstofffreien Substanzen in ziemlich grosser Menge gelöst. Die Menge des übrig bleibenden Zuckers hängt von der Menge des gebildeten Alkohols und der bestehenden Temperatur ab. Bekanntlich kann die Hauptgährung bei der Bier- und Branntweingährung als Ober- oder Untergährung geleitet werden, wovon bezüglich des Biers nebst anderen Eigenschaften grösstentheils auch dessen Aufbewahrungsfähigkeit abhängt (siehe unter Bier 2te Aufl. Bd. II, Abthl. 1, S. 1061). Für die Weinbereitung wurden diese beiden Gährungsarten bis jetzt nicht besonders berücksichtigt. Ein Hauptvorzug des Weines als Getränk besteht in seiner Haltbarkeit d. h. der längeren Aufbewahrungsfähigkeit im geniessbaren Zustande. Abgesehen von den in der Traube vorkommenden Bestandtheilen beeinflusst die Art der Hauptgährung die Haltbarkeit der Weine. Gleiches gilt von deren Geschmack sowie angenehmem Geruch, den man als Blume bezeichnet. Dieser Einfluss erweist sich leicht im Gährversuch im grösseren Maassstabe. Lässt man nämlich die eine Hälfte des Mostes zwischen 5^0 und 15^0 C. (4 bis 12^0 R.) vergähren, so erfolgt die Hauptgährung unter allen Erscheinungen der Untergährung somit auch sehr langsam; und hält man diese Temperaturgrenze auch für das fernere Stadium bei, so wird nicht nur ein sehr angenehm schmeckender bouquetreicher sondern auch ein sehr haltbarer Wein erzielt. Setzt man die zweite Hälfte des Mostes bei 15^0 bis 25^0 C. (12 bis 20^0 R.) und noch höheren Graden der Gährung aus, so erfolgt dieselbe nicht nur rasch unter den Erscheinungen der Obergährung, sondern man erhält einen Wein, der zwar feurig alkoholreich, aber nicht sehr wohlschmeckend und ohne besonderes Bouquet ist und nur eine geringe Haltbarkeit besitzt. Schwarz hat nachgewiesen, dass die Bildung von Fuselöl bei der Kartoffelgährung hauptsächlich an eine hohe Temperatur geknüpft ist, so wie denn die Steuergesetzgebung vieler Länder eine solche rasche warme Gährung nothwendig macht, und die Gewinnung eines fuselfreien Branntweins ganz verhin-

dert. Das Fuselöl wird im Weine durch den Oenanthäther vertreten, jenem von allen Gerüchen des Weines am wenigsten angenehmen, und so stimmt auch damit die Erfahrung, dass warm geführte Gährungen einen sehr zur Firne geneigten aber deswegen um so bouquetloseren Wein geben. Diese vielfach festgestellten Thatsachen zeigen unzweifelhaft, dass eine zweckentsprechende Weingährung Untergährung sein müsse. Leider ist diese Bedingung von den Weinerzeugern kaum erkannt, und wenn auch hier und da im Grossen eingehalten, so doch nur zufällig und aus langjähriger Gewohnheit ohne eigentliche Erkenntniss des Grundes. Als Folge dieser Unkenntniss werden an manchen Orten zur vermeintlichen Erzielung besserer Weine Umstände herbeigeführt, welche dem Wein sogar unbedingt zum Nachtheile gereichen. Selbst in ein und derselben Weingegend findet man die Hauptgährung des Weines bald als Ober- bald als Untergährung, oder so geleitet dass ein Mittelding beider Gährungen erfolgt. Natürlich erhält man dann Weine von sehr ungleicher Beschaffenheit und nur zu oft wird den Bestandtheilen der Traube zugeschrieben, was bloss die Gährungsart bedingte. Dafür spricht denn auch der Charakter der Weine verschiedener Gegenden im Allgemeinen. In Deutschland insbesondere in den Rheingegenden, schwankt die Gährtemperatur zwischen 5⁰ und 15⁰ C. Die Gährung ist daher hauptsächlich Untergährung und die erzielten Weine sind voll Blume und sehr haltbar. Die daselbst übliche späte Lese ist nicht nur, wie im Allgemeinen geglaubt wird, deshalb für die Güte des Weines von grossem Belang, weil die Trauben besser gereift und zuckerreicher geworden sind, sondern weil dieselben in der kälteren Jahreszeit vom Stocke genommen einen Most geben, welcher in Untergährung übergeht. Man hat oft die Erfahrung gemacht, dass Weine vortrefflicher Jahrgänge nicht besonders ausgefallen sind, hat aber nicht darauf geachtet, dass man an einem heissen Tage von der Sonne erwärmte Trauben gelesen hat, die rasch in stürmische Obergährung übergingen, worüber sich denn der Winzer herzlich freute. Die vom heftigen Frost getroffenen 1858er Trauben wurden unter Schnee und Regen geerntet, kamen schlecht ins Gähren, und an folgenden Ostern hatte sich der Wein »ungeheuer gemacht«.

Die Gährtemperatur im grössten Theile von Frankreich und in den nördlichen Weinländern Oesterreichs ist gewöhnlich zwischen 15⁰ und 18⁰ C. (12⁰ und 14,4⁰ R.) liegend. Es entsteht weder eine vollständige Ober- noch Untergährung. Die erzielten Weine sind nur von mittlerer Haltbarkeit leicht dem sogenannten »Bruche« unterworfen, und von entschieden matterem Bouquet als die Rhein- Mosel- und Saarweine. Schon der kleine Weinproducent weiss, dass jene Weine, welche lange in Hauptgährung blieben und sich langsam abklärten, besonders haltbar und geschmackvoll werden.

Im südlichen Frankreich, in Spanien, Italien, im südlichen Ungarn, Istrien, Venetien, Dalmatien sind immer durch das Klima die Bedingungen einer raschen Obergährung bei 18⁰ bis 30⁰ C. (14,4⁰ bis 24⁰ R.) vorhanden. Feurige aber wenig bouquetreiche Weine werden daher hier erzielt. In Dalmatien, Venetien, Istrien bleiben die Weine, welche nicht gerade ausbruchartig behandelt werden, selten länger als ein Jahr zum Genusse tauglich.

Die Jungweingährung ist eine langsame Fortsetzung der Hauptgährung. Durch Abnahme der Temperatur und Zusammenziehung der Flüssigkeit, sowie durch das Aufhören reichlicher Kohlensäureentwicke-

lung scheint das Volumen des Weines bedeutend abgenommen zu haben. Auch hier ist die durch den Winter von selbst eintretende grössere Kälte der Keller zur Untergährung geeignet. Ist die Temperatur des Weines unter 10° C., so schadet der Zutritt der Luft weniger, sondern befördert im Gegentheil die Abscheidung der Hefe durch Oxydation. Man fülle deshalb die Fässer nicht auf, sondern verschliesse sie mit einem Baumwollspund und lasse sie den Winter über mit grosser Oberfläche stehen. Es ist dies die eigentliche Bereitung des bayerischen Bieres in den Felsenkellern auf Wein angewendet. Wenn der Zutritt von Luft dem hefenreichen Biere nicht schadet, so kann er noch weniger dem ungleich an Hefe ärmeren und an Weingeist reicheren Wein schaden. Durch den Zutritt der Luft geht die noch gelöste Hefe in eine unlösliche Form über und scheidet sich grösstentheils ab, wodurch der Wein um so schneller reif wird und sogenannten Weinkrankheiten, die sämmtlich von gelöster stickstoffhaltiger Substanz herrühren, weniger ausgesetzt bleibt. Bei der Temperatur der Obergährung (15° bis 25° C.) muss aber der Zutritt von Luft sorgfältig vermieden werden, weil dadurch leicht Essigbildung stattfindet.

Die Gährung des Weines soll unter allen Umständen eine sogenannte verschlossene sein d. h. die Kohlensäure muss frei austreten aber keine Luft hinzutreten können. Ist die Oeffnung nur eng genug, um einen Luftaustausch nicht zu gestatten, so ist es ganz gleichgültig, ob das Fass mit dem künstlichen Gasleitungsapparat oder mit einem Traubenblatte geschlossen ist, das man in üblicher Weise mit Sand beschwert. Die Bildung der Riechstoffe im Weine kann nur durch Sauerstoffentziehung von gewissen im Moste enthaltenen Körpern geschehen, und aus diesem Grunde darf kein freier Sauerstoff hinzutreten, weil er dann die Aufnahme des gebundenen verhindert [1]). Ist aber die Blume fertig gebildet und die Temperatur gesunken, so geht der freie Sauerstoff vorzugsweise an die Hefestoffe und scheidet sie aus.

Mit dem durch Gährung zunehmenden Alkoholgehalt wird die Gährung durch den Alkohol selbst unterbrochen, und es giebt für jede Kellertemperatur einen bestimmten Gehalt von Alkohol, bei welchem Zucker und Hefe ohne weiter zu vergähren neben einander bestehen können. Für mittlere Kellertemperatur von 10° C. oder 8° R. ist diese Stärke 10,5 bis 11 Gewichtsprocente an Alkohol. Ist dann noch Zucker vorhanden, so bleibt er gelöst und macht den Wein süss, und auch kann noch Hefe aufgelöst sein. Ein solcher Wein fängt über der Erde in der Flasche von Neuem an zu gähren. In südlichen Gegenden, wo die Kellertemperatur höher ist, steigt dieser Grenzpunkt bis 13 Proc. Alkohol. Jeder Wein, der mehr Alkohol enthält, hat einen Zusatz von fertigem Weingeist bekommen. Es existiren eine Menge Alkoholbestimmungen über Weine meistens auf Volum bezogen, viele von unsicherer Natur. Ein Wein unter 5 Proc. (immer Gewicht) an Alkohol ist flau, nicht mundend, oder wird in grossen Mengen wie Wasser und Bier getrunken. Gute deutsche und französische Weine gehen von 7 bis 9 Proc. Alkohol, edle deutsche Weine Johannisberger, Marcobrunner, Steinberger 10 bis 11 Proc.; Bordeaux, Burgund, Ahr 9 bis $9^1/_2$ Proc.; Madeira, Teneriffa, Sherry 15 bis 15,5 Proc. Künstlich verbesserten Wein stellt man gewöhnlich auf 9 bis 10 Proc. Alkoholgehalt.

[1]) Vergl. S. 618 Note 1.

Weinverbesserung.

Der Weinstock ist keine bei uns ursprünglich einheimische Pflanze. Ohne die Pflege des Menschen würde er verwildern und zuletzt ungeniessbare Früchte erzeugen. So ist auch bei uns sein Product der Wein in der Mehrzahl der Jahre ein solches, welches viel zu wünschen übrig lässt. Die Natur versagt uns unter dem 50sten Breitegrad häufig den nöthigen Sonnenschein und mit ihm den Zucker in der Beere und den Geist in dem Weine. Kommt noch hinzu, dass gerade in diesen Fällen die Säure im Uebermaass vorhanden ist, so erklärt es sich, dass die Bestandtheile des Weines in einem so ungünstigen Verhältnisse verändert sind, dass er kaum mehr geniessbar bleibt. Was Menschen gut schmeckt, ist etwas ganz Bestimmtes und an gewisse Grenzen Gebundenes. Ein Wein unter 6 Proc. Alkohol erscheint uns matt, und wenn er über 10 pro Mille Säure enthält ungeniessbar sauer. Bietet uns nun die Natur in einem nicht warmen Jahre einen Most, der 12 bis 14 Proc. Zucker und 15 bis 18 pro Mille Säure enthält, so sind wir genöthigt, den daraus bereiteten Naturwein als nicht geniessbar zur Seite zu stellen, oder wir müssen die Mängel des Klimas in einer anderen Weise ausgleichen, und damit tritt die Frage vor uns, ist die Verbesserung des natürlichen Weines zulässig, erlaubt oder nicht? Diese Frage hat in den letzten zwanzig Jahren eine grosse Bewegung veranlasst, und ist auf beiden Seiten nicht mit Ruhe und Besonnenheit geführt worden, hauptsächlich weil sich der Eigennutz hineingemischt hat. Man sollte kaum glauben, dass es möglich sei, daran zu zweifeln, dass man einen Mangel der Natur durch Kunst ausfüllen dürfe. Alle unsere häuslichen und bürgerlichen Einrichtungen sind darauf gegründet. Wer aber den Zweck will, muss auch die Mittel wollen; er muss entschlossen sein, seinen Wein in den meisten Jahren entweder nicht zu gebrauchen, oder ihn so zu verbessern, dass er ein geniessbares gesundes Getränk wird. Das Bedürfniss einer Verbesserung des Weines hat sich schon vor sehr langer Zeit zu erkennen gegeben, und man hat folgende 4 Arten der Weinverbesserung versucht und empfohlen.

1) Concentrirung des Zuckergehaltes durch Austrocknen der Trauben oder theilweises Einkochen des Mostes, Strohwein.

2) Zusatz von Zucker zum Most, Chaptalisiren.

3) Verdünnen der Säure auf ihr richtiges Maass und Ersatz von Zucker sowohl für die Verdünnung als für den Mangel, Gallisiren.

4) Behandeln des gepressten Beerenmarkes mit Wasser und Zuckerzusatz: Weinvermehrung, Petiotisiren.

Das Austrocknen der Trauben auf Stroh, woher der Name Strohwein, bedingt einen Verlust an Wasser und concentrirt den Zucker und die Säure zugleich. Die Weine werden geistig, bleiben aber unangenehm sauer. Man hat dann auch einen Theil der Säure durch Kreide, Marmor, Ammoniak, kohlensaures Kali, neutrales weinsaures Kali weggenommen. Immer hat man sein Product sehr vermindert. Dasselbe gilt vom Einkochen des Mostes.

Der Zusatz von Zucker zum Moste nach Chaptal vermehrt wohl den Alkohol vermindert aber die Säure nicht, und liefert allerdings zweckmässiger wie bei der ersten Methode einen starken aber sauren Wein, weil wo der Zucker fehlt Säure immer in Menge vorhanden ist.

Dr. Ludwig Gall trat in Deutschland zuerst bestimmt mit dem Vorschlage auf, die Säure als Ausgangspunkt zu nehmen und den Most so weit mit Wasser zu verdünnen, dass die Säure das richtige Maass guter Jahrgänge und Lagen habe, nämlich 5 bis 7 pro Mille, und dann durch Stärkezucker das Maass des Zuckers im Moste auf den Gehalt guter Jahre etwa auf 20 Proc. zu bringen. Man befürchtete, dass der so bereitete Wein im Bouquet sehr verdünnt werden müsste, und war überrascht, zu finden, dass das nicht der Fall sei. Das erste Hinderniss, welches diesem Verfahren entgegentrat, war die Anwendung eines unreinen dextrinhaltigen Stärkezuckers, wodurch oft unvergohrene Stoffe im Wein blieben, die ihn zum Verderben neigten, und beim Genusse bald Sättigung erregten. Mit Anwendung reinen Stärkezuckers oder weissen Meliszuckers schwanden diese Uebelstände sogleich und ein sehr haltbarer schnell sich klärender vortrefflich schmeckender Wein wurde erhalten. Die befürchtete Verminderung des Bouquets trat nicht ein, und erklärte sich erst durch die nachfolgende Entdeckung von Pétiot, Gutsbesitzer zu Chamirey in Burgund, dass in dem Marke der Trauben noch eine grosse Menge Substanz vorhanden sei, welche durch Gährung das Bouquet erzeugen könne. Es wurde nun erst klar, dass man die Reste in den Trebern, welche man zur Herstellung weniger Flaschen Cognac oder echten Branntweins anwendete, mit Zuckerwasser vergähren lassen könne, um eine weit grössere Menge Wein herzustellen, und mit dieser Entdeckung, deren Nutzbarmachung kaum begonnen hat, scheint die Grenze in der Weinverbesserung und Weinvermehrung erreicht zu sein, so lange wir die Traube als Grundstoff anwenden. Pétiot behauptete, dass, als er die ausgepressten Trebern mit Zuckerwasser wieder zum Gähren versetzte, eine neue Menge Wein gewonnen wurde, welcher in der Regel dem ersten aus dem ursprünglichen Traubensaft erhaltenen oder Naturwein vorgezogen wurde. Dies liegt unbewusst in der nothwendig geringeren Menge Säure, welche der erste Aufguss haben musste, und so wiederholend hat er aus einer und derselben Menge Trauben durch wiederholtes Aufgiessen von Zuckerwasser die fünffache Menge Wein hergestellt, wo es dem letzten aber an Säure fehlte, die ihm dann in der entsprechenden Menge Weinsäure zugesetzt wurde. Mit Hülfe der eben beschriebenen Verfahrungsarten kann man in jedem Jahre, wo überhaupt Trauben wachsen, trinkbare und gute Weine erzeugen. In einem guten Jahre macht man Naturwein und petiotisirten Wein aus den Trebern, in einem schlechten Jahre gallisirten und petiotisirten Wein.

Das praktische Verfahren zur Herstellung guter Weine aus Trauben kommt also auf das Folgende heraus:

Die Beeren werden, von den Kämmen befreit durch die Traubenmühle gehen gelassen und in einem aufrechten Ständer mit doppeltem Boden und Ablasshahn zwischen den zwei Böden aufgesammelt. Man lässt den Most freiwillig abfliessen, und untersucht ihn auf seinen Gehalt an Säure und Zucker. Zur Bestimmung der Säure fasst man 7,5 C.C. Most in einer Pipette ab, lässt sie in ein Becherglas laufen, setzt 30 bis 40 C.C. Wasser und einige Tropfen Campecheholztinctur zu, und lässt dann Zehntel-Ammoniak oder Kali zufliessen, bis die violette Farbe eintritt. Die verbrauchten Cubikcentimeter Flüssigkeit zeigen die pro Mille Säure an berechnet als krystallisirte Weinsäure, deren Zehntel-Atomgewicht 7,5 ist. Man verdünnt

nun die Maasse der gewünschten pro Mille Säure auf die Maasse der gefundenen pro Mille Säure. Gesetzt, man hätte 12 pro Mille Säure gefunden, und wolle 5 pro Mille herstellen, so verdünnt man 5 Maass zu 12 Maass, daher hat man noch 7 Maass Wasser zuzusetzen.

Der Zuckergehalt ergiebt sich im frischen Moste aus dem specifischen Gewichte mit hinreichender Sicherheit (s. d. Art. Saccharimetrie Bd. VII, S. 3) und man hat darüber eine gute Tabelle von Gall. Neben der Zahl der Mostwage steht der Procentgehalt an krystallisirtem Traubenzucker. Die Mostwage aber giebt die zwei letzten Ziffern des specifischen Gewichtes an, dies mit drei Decimalen gedacht. Zeigt also die Mostwage z. B. 92, so ist das specifische Gewicht des Mostes 1,092. Sie ist also nichts als ein Aräometer mit reinem specifischen Gewicht. Statt durch das Aräometer kann der Zucker durch Polarisation oder auf chemischem Wege bestimmt werden (s. Bd. VII, S. 7).

Man erfährt nach einer oder der anderen Methode zunächst den Zuckergehalt des natürlichen Mostes in Procenten. Diese sind aber durch die Verdünnung vermindert worden, und zwar im Verhältniss der Maasse des natürlichen Mostes zu den Maassen des verdünnten Mostes. Man erfährt also die Zuckerprocente der Verdünnung, wenn man die natürlichen Procente mit einem Bruch multiplicirt, dessen Zähler die Maasse des natürlichen Mostes und dessen Nenner die Maasse des verdünnten Mostes sind. Gesetzt der verdünnte Most zeigte 16 Proc. Zucker und sei von 5 auf 12 Maass verdünnt, so ist sein Zuckergehalt nach der Verdünnung $16 \times \frac{5}{12} = 6^2/_3$ Procent; und wollte man ihn nun auf 20 Proc. stellen, so hätte man einfach auf 100 Liter verdünnten Most noch $13^1/_3$ Kilogramm Zucker zuzusetzen. Alle Maasse geschehen dabei am besten mit einer 10-Literkanne, welche nicht zu schwer ist, um noch mit einer Hand geführt zu werden.

Der zu verwendende Zucker muss in kaltem Brunnenwasser gelöst werden und in die Gährfässer eingegeben werden. Mit einer Rührlatte bewirkt man die Vermischung und überlässt die Fässer mit einer doppelt gebogenen Glasröhre versehen an einem möglichst kühlen Orte der langsamen Untergährung.

Auf die bloss abgetropften Trebern giesst man kaltes Wasser bis zum Volum des ersten Mostbreies, bedeckt und lässt zwei Tage stehen, indem man öfter umrührt. Es ziehen sich jezt alle in Wasser löslichen Stoffe aus dem Marke in das Wasser und werden durch Ablaufen von den Trebern getrennt. Der abgelaufenen Flüssigkeit, die 2 bis 3 Proc. Zucker enthält, fügt man noch 17 bis 18 Proc. Zucker zu und lässt in Gebinden vergähren.

Der dritte Auszug kann noch etwas länger stehen 4 bis 6 Tage; man setzt dann nach dem Ablaufen 20 Proc. oder nur 14 bis 16 Proc. Zucker zu, je nachdem man einen besseren oder geringeren Wein, Wingertsleutewein, Gesindewein, darstellen will.

Die Nachweine erhalten eine stärkere Farbe als die Naturweine. Die gelbe Farbe des weissen Weines ist nichts als oxydirter Gerbstoff d. h. eine humusartige Substanz, und deshalb in den Nachweinen, die länger auf den Kernen standen, in grösserer Menge enthalten. Setzt man zu einer verdünnten Lösung von Tannin etwas Aetzkali, so wird die Farbe sogleich rosenroth, und verschwindet bald durch Einwirkung

der Luft. Setzt man dann überschüssige Säure hinzu, so erhält man die Farbe des weissen Weines. Die Reactionen mit Campechenholz, Curcuma und ähnlichen sind nur Gerbsäurereactionen.

Der rothe Wein erhält seine Farbe aus den Hülsen der Beeren; der frisch gekelterte Saft der rothen Traube ist fast farblos, Claret. Der rothe Farbstoff hat in seiner Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit der Gerbsäure und auch dieselbe Veränderlichkeit an der Luft. Er ist in Wasser, in Alkohol, in Aether unlöslich, aber leicht löslich in einem Gemenge von Weingeist, Wasser und Weinsäure. Sehr süsse blaue Trauben geben oft weniger gefärbte rothe Weine als saurere Trauben, worin der Farbstoff besser löslich ist. Die rothen Beeren werden gequetscht und in eine stehende Tonne, die oben bedeckt werden kann, eingebracht. Ein durchlöcherter Blindboden ist dicht unter der Oberfläche der Flüssigkeit angebracht und verhindert das Aufsteigen der Beerenhülsen, welche Essig- und Schimmelbildung veranlassen. Man lässt entweder ganz vergähren, 3 Wochen, oder man lässt nach 10 Tagen ablaufen, giebt neue Mengen Wasser, Zucker und etwas Weinsäure auf, lässt jetzt ganz vergähren, zieht auf Fässer ab, und presst den Rest im Fasse leicht aus. Das im Mark übrig bleibende hat weniger Werth und lohnt nicht die Kosten der schweren unbehüflichen Kelter. Es ist ein nicht genug zu schätzender Vorzug der neuen Weinbereitung, dass sie ohne Verlust die kostspieligen und das ganze Jahr über hinderlichen Keltern entbehren gelehrt hat. Die lösende Kraft des Wassers ist eine grössere Gewalt, als man mit den stärksten Schrauben hervorbringen kann. Eine hölzerne Schraube von der Stärke jener an Hobelbänken in einem Querklotz, welchen man an jedes Fass selbst an die Dauben am Fassboden durch Einhaken einer Kette befestigen kann, genügt, um das letztemal die verdünnte Flüssigkeit hinreichend auszupressen. Auch kann man auf die Treberreste einen runden Boden legen, und diesen mit einem Centner Gewicht belasten, der allmälig das meiste herausdrückt.

Die Gerbsäure, die nothwendig im rothen Wein reichlicher vorhanden ist, wegen der Gährung mit den Hülsen und Kernen, ist die Ursache seiner geringeren Haltbarkeit im Vergleich zum weissen Weine. Indem sie sich allmälig oxydirt und einen Absatz bildet, reisst sie den rothen Farbstoff mit nieder. Beide Stoffe legen sich dann in Gestalt fester Krusten in den Fässern oder Flaschen ab. Trennt man diesen Niederschlag durch ein Filtrum, so erhält man durch Kochen mit verdünntem Weingeist und etwas Weinsäure eine schön rothe Lösung des Farbstoffs, und die Flüssigkeit zeigt durch Eisenoxydsalze den Gehalt an Gerbsäure an. Mit dem zunehmenden Absatz wird der Wein immer heller von Farbe, Bleichart, und zuletzt verliert er die rothe Farbe ganz. Der Portwein, welcher der an Gerbsäure und Farbstoff reichste Wein ist, hat frisch eine tief violettrothe Farbe; mit der Zeit bildet er so starke Absätze, dass er nur mehr bräunlich, zuletzt gelblich erscheint, und kann dann kaum mehr der Farbe nach von Madeira und Sherry unterschieden werden. Das Vorurtheil, dass Gerbsäure den Wein haltbar mache, ist gerade im umgekehrten Sinne wahr.

Die Riechstoffe der Weine sind in der gewöhnlichen Traube noch nicht enthalten. Der Most ist fast geruchlos. Trauben, welche schon frisch ein Aroma haben, wie Muscateller, geben im Wein dasselbe Aroma zu erkennen. Man nennt sie Gewürzweine, und unterscheidet davon die Blume,

welche erst durch die Gährung entsteht. Sie besitzen keinen hohen Rang unter den Weinen. Die eigentlichen Riechstoffe entstehen während der Gährung durch Sauerstoffentziehung aus unbekannten noch nicht dargestellten Körpern, die in grosser Mannigfaltigkeit nach Art der Traube und des Standortes entstehen [1]). Im Verhältniss als diese Stoffe Sauerstoff an den gährenden Zucker abgeben, steigt ihr Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff, und sie werden flüchtig und riechbar. Der König unter den Trauben der Erde ist die Rieslingtraube: sie liefert die edelsten und hochduftigsten Weine des Rheingaues. Die Rieslingtraube scheint am Rheine entstanden zu sein, denn sie findet sich nur am Rheine, oder lässt ihre Herkunft von dort ableiten. Sie ist von keinem anderen Orte dahin eingeführt worden. In den benachbarten Gegenden der Mosel, der Saar, der Haardt ist sie aus dem Rheingau eingeführt worden. Die Rieslingtraube ist eine spät reifende, und gefährlich für denjenigen Winzer, der seine Sach' auf Naturwein gestellt hat. In minder guten Jahren bleibt die Traube zu sauer, und trotz eines vollen Rieslingduftes ist der Wein wegen zu starker Säure werthlos oder unverkäuflich. Dieses Unglück betrifft in vielen Jahren die Mosel, deren Weine durch einen ganz besonders lieblichen Duft unter allen deutschen Weinen ausgezeichnet sind.

Ein ganz allgemeiner Bestandtheil aller Weine ist der Oenanthäther [2]). Er ist schwerer flüchtig als die Bouquetstoffe. Giesst man weissen Wein auf eine Serviette, so ist in wenig Augenblicken die Blume verflogen und es bleibt dann der schwere Geruch des Oenanthäthers übrig. Der Oenanthäther entsteht vorzugsweise bei warmer Gährung und in südlichen Gegenden. Dort kann er noch durch Destillation gewonnen werden, und stellt das sogenannte Cognacoel dar, worin auch von den Bouquetstoffen noch eine gewisse Menge enthalten ist. Auf der Londoner Ausstellung von 1851 war solches Cognacöl *Grape-oil* Traubenöl von englischen, französischen und deutschen Ausstellern eingesandt worden. Es wird angewendet, um geringen Branntweinen einen Cognac-Geruch zu ertheilen. Es kann nicht die Rede davon sein, mit Cognacöl geringe Weine parfümiren zu wollen, da dies Oel selbst von Weinen herkommt. Man hätte nicht erst nöthig, diese durch Destillation zu zerstören, um einen neuen Wein daraus zu bereiten. Zudem ist der Geruch des Cognacöls entfernt nicht dem Wohlgeruch eines natürlichen edlen Weines gleich, der keiner Destillation unterworfen war.

[2]) Handwörterbuch der Chemie, Bd. V. S. 662.

[1]) Nach dem Druck des obenstehenden Artikels sind noch einige Abhandlungen erschienen über die Natur der Bouquets des Weins, das noch so wenig bekannt ist, und den Einfluss des Sauerstoffs darauf. Berthelot (Compt. rend. T. LVII, p. 287, 398 et 795) nimmt an, es sei (im Burgunder und Bordeaux-Wein) ein aldehydartiger Körper, der durch Einwirkung von Sauerstoff leicht zerstört wird; er fand auch wie Boussingault vor ihm, dass der bouquetreiche Wein immer nur Stickstoff und Kohlensäure enthält, dass in Berührung mit Luft Sauerstoff leicht aufgenommen wird und in chemische Verbindung mit dem Bouquet tritt, dieses zerstörend. Dumas (Ibid. T. LVII, p. 482) nimmt an, dass die riechenden Stoffe ätherartige Verbindungen von mittleren und höheren Glieder der Fettsäurereihe sind; Maumené bekam Flüssigkeiten, welche gewissen Weinen ähnlich riechen, wenn er reinem Branntwein neben Oenanthäther (auf 100 Liter etwa 2 Tropfen) noch einige Tropfen verdünnter Lösungen Aetherarten wie Butteräther, Valerian-Amyläther u. a. zusetzte; natürlich darf nur eine sehr geringe Spur zugesetzt werden.

Pasteur (Ibid. p. 936) fand, dass der Sauerstoff schon bei der Gährung des

Schaumweine.

Champagnerweine (vergl. 2. Aufl., Bd. II, 2, S. 942). Eine besondere Art von Weinen, bei denen die Fabrikation nicht in Abrede gestellt wird, sind die Schaumweine oder moussirenden Weine. Sie wurden zuerst in Frankreich dargestellt, und von der Gegend ihrer Erfindung „Champagner" genannt. In den letzten 30 Jahren ist die Anfertigung dieser Weine auch in anderen Gegenden mit Erfolg unternommen worden, und insbesondere ist Deutschland ein gefährlicher Mitbewerber für die Champagne geworden. Es ist bekannt, dass die Ursache des Schäumens allein in der verschluckten und zusammengedrückten Kohlensäure beruht, und diese wird hervorgerufen, indem man in jungem Weine eine gewisse Menge Zucker auflöst, den man in der geschlossenen Flasche vergähren lässt. Die Menge des zuzusetzenden Zuckers hängt einerseits von der Menge des im Weine schon vorhandenen Zuckers ab, andererseits von der Spannung, die man dem Gase in der Flasche geben will, und diese hängt wiederum ab von dem Absorptionsverhältniss der Kohlensäure gegen die weinige Flüssigkeit, worin dieselbe gebunden ist. Das Absorptionsverhältniss von Kohlensäure gegen Wasser und Alkohol ist von Bunsen aufs schärfste ermittelt worden. Um nur wenige Zahlen anzuführen, so haben wir folgendes

Verschluckungsverhältniss zwischen Kohlensäure und Wasser und Alkohol bei 760^{mm} Barometerstand.

Temperatur in 100theiligen Graden.	Wasser.	Alkohol.
0° C.	1,7967	4,3295
5	1,4496	3,8908
10	1,1847	3,5140
12	1,1018	3,3807
15	1,0020	3,1993
20	0,9014	2,9465

Die Zahlen sagen an, wie viel Volumen Kohlensäure von normalem Druck in einem Volum Wasser oder Alkohol bei den entsprechenden Temperaturen gebunden werden. Man sieht aus der Tafel, dass Alkohol in allen Fällen weit mehr Kohlensäure bindet als Wasser. Um das Absorptionsverhältniss im Schaumweine zu finden, dürfen wir annehmen, dass die Flüssigkeit 10 Proc. Alkohol an Volum (oder 8 Proc. an Ge-

Mostes aufgenommen wird, dass auch der fertige Wein immer langsam Sauerstoff aus der Luft aufnimmt, der aber bald in Verbindungen eingeht; nach ihm ist der Sauerstoff das Agens welches bei den weissen und bei den rothen Weinen auf die Bildung der Farbe von Einfluss ist, welches namentlich den eigenthümlichen Weingeruch bedingt und besonders die eigenthümlichen Eigenschaften des „alten" Weins hervorbringt; die Wirkung des Sauerstoffs findet hier langsam durch Diffusion statt, so lange der Wein in Fässern ist, sehr viel langsamer bei dem auf Flaschen gezogenen Wein. Maumené (Ibid. p. 1032; T. LVIII, p. 137) fand, dass vergohrener klarer Wein mit Sauerstoff unter gewöhnlichem wie unter verstärktem Atmosphärendruck in Berührung gebracht werden kann ohne dass der Sauerstoff hierbei merkbar das Bouquet des Weins noch seine sonstigen Eigenschaften veränderte. Man kann nach ihm mit Sauerstoff moussirenden Wein (unter 8 Atmosphärendruck gesättigt) machen; ein solcher Wein hält sich nach ihm wenigstens 1 Jahr ohne merkbare Veränderungen. Er glaubt, dass solcher mit Sauerstoff dargestellte Schaumwein vielleicht in manchen Fällen besonders arzneiliche Wirkung habe. *Fe.*

wicht) und 90 Proc. Wasser enthalte, welches im Grossen und Ganzen so herauskommen wird. Bei guter Kellertemperatur von 12° C. ist die Zahl für Alkohol 3,3807 und für Wasser 1,1018. Zehn Volum Alkohol nehmen also 33,807 und 90 Volum Wasser nehmen 90 × 1,1018 oder 99,1620 Volum Kohlensäure auf. Auf 100 Volum Wein kommen also

für den Alkohol	33,807
für das Wasser	99,162
zusammen	132,969,

und den Wein als Einheit gesetzt, ist der Verschluckungscoefficient 1,32969 oder nahezu $1\frac{1}{3}$ Volum. Auf die übrigen Bestandtheile, wie Weinstein, Zucker, ist hierbei keine Rücksicht genommen, weil sie in sehr wechselnden Verhältnissen vorkommen, und ihr Einfluss auf die Verschluckung durch Versuche nicht ermittelt ist. In jedem Falle wird das Verschluckungsverhältniss vermindert.

Ein natürlicher Most, welcher 20 Proc. Zucker enthält, entwickelt bei der Vergährung ausser der Sättigung das $45\frac{2}{3}$fache seines Volums an Kohlensäure, und liesse man sie nicht entweichen, so würde eine Spannung von $\frac{45\frac{2}{3}}{1\frac{1}{3}} = 34,3$ Atmosphären entstehen; dies wäre etwa zehnmal so viel, als in einem gewöhnlichen Hochdruckdampfkessel, und es ist leicht einzusehen, dass weder ein Fass noch eine Flasche diesem Drucke Widerstand leisten könnte.

Es folgt daraus die praktische Anwendung, dass man bei der ersten und Hauptgährung die Kohlensäure müsse entweichen lassen, abgesehen davon dass die Menge des Absatzes bei der ersten Rohgährung zu gross werden würde. Aus beiden Gründen lässt man den Most in gewöhnlicher Weise vergähren, sticht den Wein in bekannter Weise von den Hefen ab, und bewahrt ihn bis zur Zeit der Füllung (*tirage*), welche in den Monat Juni fällt. Man kann an fertigem guten Schaumwein die Spannung durch ein Instrument messen, welches nach Art der Manometer an den Locomotiven eingerichtet ist. Ein ovalgepresstes Rohr aus dünnem Messingblech ist fast zu einem Kreise gebogen. Ist dies Rohr an dem einen Ende verschlossen und wird von der anderen Seite her ein Druck in dies Rohr wirken gelassen, so strebt die ovale Form in die Kreisform überzugehen und der Kreis erweitert sich. Ist nun an dem beweglichen Ende des Kreises ein Zeiger mit Hebelwerk angebracht, und eine Scala empirisch nach Quecksilberhöhen darauf gezeichnet, so hat man an dem Zeiger das Maass des Druckes in der Röhre. Die Röhre steht in luftdichter Verbindung mit einem geraden Stopfenzieher, welcher bis an seine Spitze durchbohrt ist. Die Gewinde laufen aussen schraubenförmig um den hohlen Kern des Stopfenziehers herum. Bohrt man diesen Stopfenzieher, nachdem man vorher alle Hohlräume desselben mit Wasser angefüllt hat, durch den Kork der geschlossenen Flasche, so springt im Augenblicke, wo die Spitze in die Flasche eindringt, der Zeiger auf die Zahl des inneren Druckes in Atmosphären. In dieser Art hat man gefunden, dass eine Mousse, womit man sehr kurz die Spannung bezeichnet, von weniger als 4 Atmosphären nicht mehr verkäuflich ist, mit 4 bis $4\frac{1}{4}$ Atmosphären ist sie noch eben verkäuflich, mit $4\frac{1}{2}$ bis 5 Atmosphären nennt man sie eine „schöne Mousse“, mit $5\frac{1}{3}$ bis 6 eine starke, und mit 7 bis 8 Atmosphären platzen die meisten Flaschen.

Um nun den Zuckerzusatz zu einer Füllung zu berechnen, muss man auf den noch vorhandenen Zucker Rücksicht nehmen. Bei einem gut ausgegohrenen „Claret“ beträgt derselbe etwa $1/2$ Proc., und ist nicht hinreichend eine kräftige Mousse zu erzeugen. Wir nehmen an, man wolle eine Mousse von $5^1/_2$ Atmosphären erzeugen. Der Inhalt einer Champagnerflasche beträgt nahezu 800 C.C. Mit dem Verschluckungscoefficient. $1^1/_3$ und mit $5^1/_2$ Atmosphären Spannung würden $800 \times 1^1/_3 \times 5^1/_2 = 5867$ C.C. Kohlensäure erforderlich sein. Der leere Raum der Flasche zu 30 C.C. nimmt $5^1/_2 \times 30$ oder 165 C.C. auf, also im Ganzen $5867 + 165 = 6032$ C.C. Kohlensäure. Diese wiegen bei 0° C. und 760^{mm} Barometerstand 11,863 Grm. und bei 12° C. $11,863 \times 0,9575$ oder 11,358 Grm. Nun kommen 88 Gewichtstheile Kohlensäure von 171 Theilen Rohrzucker; also obige 11,35 Grm. Kohlensäure setzen 22,05 Grm. Rohrzucker voraus. Nun ist aber angenommen worden, dass der Wein schon $1/2$ Proc. Zucker, also 800 C.C. schon 4 Grm. Zucker enthalten, und es müssen noch 18 Grm. Zucker auf die Flasche zugesetzt werden, um die angenommene Mousse von $5^1/_2$ Atmosphären zu erreichen. Dies macht etwa $2^1/_4$ Proc. vom Wein aus und man hätte auf 100 Liter Wein $2^1/_4$ Kilogramm $= 4^1/_2$ Pfund Rohrzucker zuzusetzen. Es geschieht dieser Zusatz im Ganzen im Gebinde, und alsdann werden die Flaschen »gefüllt« und an einem warmen Orte über der Erde in regelmässige Haufen aufgestellt. Es stellt sich nach einiger Zeit die Gährung ein und schreitet bis zum Bruche von einzelnen Flaschen vor, wo dann der ganze Haufen in den Keller heruntergeschafft wird. Der sich einstellende Bruch *Casse* hängt theils von der Stärke der Flaschen, theils auch von der Lebhaftigkeit der Gährung und Menge der entwickelten Kohlensäure ab. Man wendet zur Bereitung von Schaumweinen nur junge Weine an, welche noch einen Theil Ferment enthalten, weil sonst der zugesetzte Zucker nicht in Gährung gerathen kann. Sind die Weine älter und stark an Weingeist, so dass sie fast alle Hefe ausgeschieden haben, so tritt die Gährung gar nicht (*non mousseux*) oder sehr spät und schwach ein.

Die erste Gährung hat den Zweck, die Flüssigkeit mit Kohlensäure zu sättigen und den letzten Rest von Hefe auszuscheiden. Die Champagnerbereitung ist also keine unterdrückte Gährung, sondern nur ein unterdrücktes Entweichen des kohlensauren Gases. Es muss nun die abgesetzte Hefe aus der Flasche entfernt werden. Zu diesem Zwecke werden die Flaschen täglich etwas bewegt und in Gestellen immer senkrechter auf die Spitze aufgestellt, bis alle Absatzstoffe sich auf der inneren Fläche des Korkes gesammelt haben. Es folgt nun die Operation des »Degorgirens«, das Reinigen des Schlundes der Flasche. Der Arbeiter fasst die Flasche sanft mit der Spitze nach unten und löst mit einem Häkchen *Crochet* die Drähte und Bindfäden; er fühlt nun mit dem Zeigefinger der linken Hand, wie der Kork hervorgedrängt wird, und muss genau den Augenblick wahrnehmen, wo er den Kork wegspringen lässt, die Flasche zu heben, so dass sie gerade horizontal steht, während der Kork wegfliegt und mit ihm die Unreinigkeiten des Weines; im selben Augenblicke muss er aber auch die Flasche aufrichten, damit nicht zu viel Wein herausspritze. Kork und Schmutz fliegen in ein Fass, in welches seitlich eine runde Oeffnung von 1 Fuss Durchmesser angebracht ist. Der Wein ist jetzt moussirend, aber sonst ganz ungeniessbar. Da der Zucker fast vollständig vergohren ist, so tritt die Säure

des Weines und die Kohlensäure zusammen als saurer Geschmack auf. Erst durch Zusatz von etwas Zucker wird der Wein geniessbar. Dieser wird von der feinsten Sorte Candis genommen, in Wein oder Cognac gelöst und mit der grössten Sorgfalt durch Papierteig möglichst klar filtrirt und ihm auch zugleich das Destillat von französischem Weine zugesetzt, um dem Schaumweine einen angenehmen Geruch zu geben. Der Zusatz dieses »Liqueurs« ist sehr bedeutend oft bis $^1/_3$ des Volums des Weines. Durch das Degorgiren hat der Wein allerdings seine Ueberspannung zum grossen Theil verloren, allein durch Zusatz von Liqueur wird der Absorptionsquotient etwas vermindert, auch tritt noch nachher eine leichte Gährung ein, so dass die Flasche nach einiger Zeit ihre Mousse wieder erlangt und dann in den Handel gebracht wird.

Gewöhnlich werden zu Schaumweinen die weissgekelterten Moste von rothen Trauben verwendet, weil sie wenig Säure haben, und diese führen dann den Namen Claret. Es hat sich am Rhein aber auch die Verarbeitung edlerer Weine mit ausgesprochenem Rieslingbouquet besonders zum Export nach England Bahn gebrochen, und da werden denn moussirende Moselweine, Saarweine, Haardtweine dargestellt. Diese Weine haben neben dem Zucker und der Kohlensäure auch noch die eigenthümliche Weinblume des Naturweines und im Ganzen einen schwächeren Zuckerzusatz, als die eigentlichen Façon-Champagner, unter denen mit Zucker und Cognac das schlechteste Zeug in die Welt geschickt wird. Der echte Weinkenner und Weinschmecker stellt die Schaumweine den guten Naturweinen nach, aber Damen, Kinder und Russen geben ihnen einen unbegründeten Vorzug. Mit Zucker schmeckt eben alles süss, und es gehört schon ein feiner Geschmack dazu, das zu beachten, was neben dem Zucker noch vorhanden ist.

Die Bereitung der Schaumweine ist bis jetzt eine rohe Empirie, daher auch die vielen unerklärlichen Verluste durch Bruch, und der verhältnissmässig sehr hohe Preis dieses Getränkes. Es ist fast Regel, dass man im Gasthause 2 Thlr. und mehr für eine Flasche bezahlt, von der der Urstoff nur 5 Sgr. oder 18 Kreuzer kostete. Wenn es erst gelingt, durch Vorherberechnung den Bruch zu vermeiden, und den Wein immer mit einer Degorge fertig zu stellen, so dürfte er nach Abzug von Flasche und Korken nicht mehr als das Doppelte bis $2^1/_2$-fache des Urweines kosten.

Obstweine.

Alle süsssauren Früchte enthalten nothwendig Traubenzucker (Fruchtzucker), weil Rohrzucker mit Säure nicht zugleich bestehen kann. Ihre Säfte sind der Weingeistgährung fähig und erzeugen einen geistigen Trank, welcher das Besondere seines Geruches von unbekannten Stoffen der Früchte ableitet. In der Regel sind die Früchte zu sauer und zu arm an Zucker um einen guten Naturwein zu geben. Es tritt damit immer das Bedürfniss einer Verbesserung ein. Bei Johannisbeeren und Stachelbeeren war der Wasser- und Zuckerzusatz von jeher üblich, und vor Gall war bei ihnen das Gallisiren eingeführt. Ein Saft welcher 20 bis 25 pro Mille Säure und nur 8 bis 10 Proc. Zucker enthält, wie bei Johannisbeeren, konnte niemals einen trinkbaren Naturwein geben. Die Weine werden nach den bei der Verbesserung des Traubenweins gefundenen Regeln aufgebessert. Man stellt den Most statt auf 5 immer auf 6 bis 7 pro Mille

Säure, weil meistens die schwächere Citronen- und Apfelsäure vorhanden ist; den Zuckergehalt stellt man auf 20 bis 25 Proc. Johannisbeerwein nimmt bei starker Zuckerung (25 Proc.) sehr leicht das Bouquet von Madeirawein an, und Stachelbeerwein entwickelt unter gleichen Bedingungen ein lebhaftes Bouquet, bei weniger als 20 Proc. Zucker aber nicht. Himbeerwein zeigt das Aroma der frischen Himbeere nach der Gährung und nach vielen Jahren; Erdbeerwein erhält ein ganz neues sehr angenehmes Bouquet. In grösster Menge wird Obstwein aus Aepfeln, Aepfelwein, Cyder und aus Birnen bereitet. Die Gewinnung des Obstweins aus Aepfeln und Birnen wird in manchen Gegenden in sehr ausgedehnter Weise aber auf rohe empirische Weise betrieben, indem man das zerquetschte Obst presst und gähren lässt (s. unter Most Bd. V, S. 403). Der so erhaltene Naturwein meistens eine alkoholarme saure Flüssigkeit, ist, wenn auch unter Umständen vielleicht sehr gesund doch für den nicht daran Gewöhnten jedenfalls ein sehr mittelmässiges Getränk. Eine rationelle Behandlung des Obstmostes durch Gallisiren und Untergährung, welche hier doppelt nothwendig ist, würde jedenfalls ein ungleich besseres dem Wein ähnlicheres Getränk geben. Bei Birnen fehlt es oft an Säure, so dass hier neben Zuckerzusatz auch ein Zusatz von Weinsäure nöthig ist. Birnen sind reicher an Zucker. *Mr.*

Wein, Untersuchung desselben s. Weinuntersuchung S. 679.

Weinalkohol, *Alkohol vini*, heisst gewöhnlich der stärkere Spiritus von 80 bis 90 Proc.

Weinarsensäure, syn. Aetherarsensäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 216).

Weinbergschnecke (s. unter Schnecken, Bd. VII, S. 374). Das Helicin von Figuier ist nach Gobley[1]) ein von den gewöhnlichen nicht verschiedenes Fett; es enthält nach ihm keinen Schwefel.

Weinblume, Weinbouquet s. unter Wein.

Weinblumensäure, syn. Oenanthylige Säure (s. 2. Aufl. Bd. V, S. 660).

Weinbranntwein, der aus Wein erhaltene Branntwein (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 337).

Weinchlorwasserstoffsäure. Hayes glaubte, dass bei Einwirkung von Chlor auf Alkohol eigenthümliche Säuren entständen, deren Kalksalze nach ihm »Chlorweinsäure« und »Chlorweinige Säure« enthielten; nach Schödler[2]) waren es Verbindungen von Chlorcalcium mit essigsaurem Kalk.

Weine, gallisirte, s. unter Wein.

Weine, medicinische, *Vina medicata*, nennt man gewisse Arzneiformen, in denen Wein das Lösungsmittel ist. Sie werden nach bestimmten Vorschriften wie die Tincturen bereitet. Früher bediente

[1]) Journ. de pharm. [3] T. XXXIII, p. 161; Jahresber. 1858, S. 576.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIV, S. 38.

man sich gewöhnlich dazu des Malagaweines, in vielen Gegenden ist das noch jetzt der Fall. Darauf wurde in der preussischen Pharmacopoe der Madeirawein eingeführt, und nachdem dieser ausging jetzt in der siebenten Ausgabe der Xerezwein oder Sherry. Es muss überhaupt ein Wein genommen werden, welcher vollkommen ausgegohren und hefefrei ist, und dieses Umstandes ist man bei südlichen Weinen wegen ihres hohen Zuckergehaltes ganz sicher. Aus diesem Grunde werden keine Weine aus Deutschland dazu genommen.

Bekannte Formeln zu medicinischen Weinen sind der Brechwein, *Vinum antimoniatum* oder *emeticum* mit 2 Gran Brechweinstein auf 1 Unze Wein; das *Laudanum liquidum Sydenhami* mit 1 Thl. Opium und $^1/_2$ Thl. Safran auf 6 Thln. Wein; das *Elixir balsamicum stomachicum Hoffmanni* eine Auflösung von bitteren Extracten und Pomeranzenschale in spanischem Wein, *Vinum chalybeatum* aus saurem Wein und Eisenfeile bereitet; ferner Formeln von *Vinum Aloes*, *V. Colchici* aus Samen und aus Wurzeln, *Vinum Gentianae compositum*, *Vinum Ipecacuanhae*, *V. Scillae* und andere mehr, welche jetzt fast alle der Vergessenheit übergeben sind. *Mr.*

Weine, moussirende, s. Champagnerweine 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 942 und unter Wein d. Bd. S. 619.

Weine, petiotisirte, s. unter Wein.

Weine, trockene, Sectweine, *vin sec*, *drye wine*, süsser Wein aus den am Stock eingetrockneten Beeren, daher aus einem sehr concentrirten zuckerreichen Saft dargestellt.

Weinen, Weinmachen oder Wienen, Klären, *to double*, heisst das Rectificiren des Lutters (s. unter Spiritusfabrikation Bd. VIII, S. 137.

Weinessig, s. unter Essig 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 853.

Weingährung s. unter Gährung Bd. III, S. 222 u. folgd. und unter Wein d. Bd. S. 608.

Weingeist, syn. Alkohol.

Weingeist, ätherhaltender, oder weingeisthaltender Aether, syn. Spiritus sulphurico-aetherus oder Liquor anodynus Hoffmanni (s. unter Aether 2. Aufl. Bd. I. S. 205).

Weingeist, alkoholisirter, Spiritus vini alcoholisatus. So wird in den Apotheken häufig Alkohol von etwa 96 bis 98 Proc. Tr. bezeichnet (siehe unter Spiritus Bd. VII, S. 102).

Weingeist, aromatischer s. unter *Spiritus abstractus* (Bd. VIII, S. 102).

Weingeist, rectificirter und höchstrectificirter, *Spiritus vini rectificatus* und *Spiritus vini rectificatissimus*. Mit jenem Namen bezeichnet man in den Apotheken Weingeist von 65 bis 75 Volumprocenten, mit diesem von 80 bis 90 Proc. Alkohol (s. unter Spiritus Bd. VII, S. 102).

W e i n g e i s t f i r n i s s e, durch Lösen von Harzen in Weingeist dargestellte Firnisse (Bd. III, S. 132).

W e i n g e i s t m e s s e r, syn. A l k o h o l o m e t e r (s. d. Art.).

W e i n h e f e s. unter W e i n.

W e i n k e r n ö l s. unter W e i n t r a u b e n.

W e i n k o h l e n s ä u r e, syn. A e t h e r k o h l e n s ä u r e (2. Aufl. Bd. I, S. 218).

W e i n k o m e n s ä u r e, s a u r e s k o m e n s a u r e s A e t h y l o x y d, s. A e t h e r k o m e n s ä u r e (2. Aufl. Bd. I, S. 219).

W e i n m e k o n s ä u r e, s a u r e s m e k o n s a u r e s A e t h y l o x y d, s. A e t h e r m e k o n s ä u r e (2. Aufl. Bd. I, S. 210).

W e i n m e l l i t h s ä u r e, s a u r e s m e l l i t h s a u r e s A e t h y l o x y d, s. A e t h e r m e l l i t h s ä u r e (2. Aufl. Bd. I, S. 222).

W e i n m e t h y l e n s ä u r e, d o p p e l t w e i n s a u r e s M e t h y l o x y d, s. M e t h y l o x y d w e i n s ä u r e, (Bd. V, S. 270).

W e i n ö l, W e i n f u s e l ö l, D r u s e n ö l, d. i. die in den Weinen allgemein enthaltene ölartige Flüssigkeit, hauptsächlich önanthyligsaures oder vielleicht pelargonsaures Aethyloxyd (Darstellung s. unter O e n a n t h y l i g e S ä u r e Bd. V, S. 661). Dieses Oel wird häuptsächlich aus Weinhefe durch Destillation mit Wasser dargestellt, zum Theil auch aus Pelargonsäure und Alkohol gewonnen (s. p e l a r g o n s a u r e s A e t h y l o x y d 2. Aufl. Bd. VI, S. 129), und kommt als Weinöl, Ungarweinöl oder Cognacöl u. s. w. in den Handel, indem es besonders bei der künstlichen Fabrikation von Cognac Rum und oft benutzt wird.

Die flüchtigen Flüssigkeiten, die Riechstoffe, welche den charakteristischen Geruch der einzelnen Weinsorten bedingen, sind noch nicht isolirt und eigentlich noch ganz unbekannt (vergl. unter W e i n S. 618).

Fe.

W e i n ö l. Mit diesem Namen hat man früher verschiedene Zersetzungsprodukte des Alkohols bezeichnet, die dann als leichtes, schweres, süsses u. s. w. unterschieden wurden (s. d. nachstehenden Art.).

W e i n ö l, l e i c h t e s, s. unter A e t h e r o l (2. Aufl. Bd. I, S. 223).

W e i n ö l, s c h w e f e l s ä u r e f r e i e s, s. unter A e t h e r o l (2. Aufl. Bd. I, S. 223).

W e i n ö l, s c h w e r e s, syn. ä t h e r s c h w e f e l s a u r e s A e t h e r o l (2. Aufl. Bd. I, S. 223).

W e i n ö l, s ü s s e s, s. unter A e t h e r o l (2. Aufl. Bd. I, S. 223.

W e i n ö l, w e i n s c h w e f e l s a u r e s, syn. ä t h e r s c h w e f e l s a u r e s A e t h e r o l (2. Aufl. Bd. I, S. 223.)

Weinölcamphor, syn. Aetherol (2. Aufl. Bd. I, S. 217).

Weinoxalsäure, syn. saures oxalsaures Aethyloxyd oder Aetheroxalsäure (2. Aufl. Bd. I, S. 224).

Weinphosphorsäuren, saures phosphorsaures Aethyloxyd, s. Aetherphosphorsäure (2. Aufl. Bd. I, S. 227).

Weinprobe Hahnemann's s. Hahnemann's Weinprobe Bd. III, S. 763.

Weinreben s. unter Weinstock.

Weinsäure, Weinsteinsäure, Tartrylsäure, Tartersäure, rechtsdrehende Weinsäure,[1] oder Rechtsweinsäure, Tamarindensäure; *Acidum tartaricum*, *Acide tartrique*, *Tartaric acid*. Diese sauerstoffreiche sehr verbreitete Pflanzensäure ward früher als *Sal essentiale tartari* wesentliches Weinsteinsalz bezeichnet. Formel des zweibasischen Säurehydrats: $C_8H_6O_{12}$ oder $2HO . C_8H_4O_{10}$, typisch als $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$ bezeichnet, das zweiatomige Radical $C_8H_4O_8$ Tartryl enthaltend. Berzelius nimmt die Säure einbasisch und giebt dafür die Formel $HO . C_4H_2O_5$. Schmitt sieht diese Säure als eine Dioxybernsteinsäure an: $2HO . C_8H_2(HO_2)_2O_6$ oder $2HO.\left(C_4\left\{\begin{matrix}H_2\\HO_2\\HO_2\end{matrix}\right.\right)''\left(\begin{matrix}C_2O_2\\C_2O_2\end{matrix}\right)O_2$. Kekulé bezeichnet die Säure als vieratomig aber nur zweibasisch; er giebt ihr daher die Formel $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\}O_8$ oder $\left(\begin{matrix}H_2\\C_8H_2O_4\\M_2\end{matrix}\right)O_8$, wo M_2 die 2 durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome bezeichnet.

[1]) Es giebt mehrere gleichzusammengesetzte chemisch-ähnliche Säuren, welche sich namentlich durch das optische Verhalten unterscheiden, aber zum Theil auch Verschiedenheiten in den chemischen Eigenschaften zeigen. Man unterscheidet:

1. Rechtsweinsäure, die gewöhnliche Weinsäure, welche hier zu beschreiben ist.
2. Linksweinsäure oder Antiweinsäure (s. Bd. VIII, S. 984).
3. Traubensäure (*Acide paratartrique inactif par compensation*), welche optisch indifferent ist, sich aber in rechtsdrehende Weinsäure und linksdrehende Antiweinsäure spalten lässt (s. Bd VIII, S. 984),
4. Unwirksame Weinsäure (*Acide tartarique inactif par nature*), welche sich optisch wie die Traubensäure verhält, aber sich nicht in Weinsäure und Antiweinsäure spalten lässt; sie bildet sich namentlich beim Erhitzen von weinsaurem oder traubensaurem Cinchonin auf 170° C. neben eigentlicher Traubensäure; neben dieser ensteht sie nach Pasteur auch aus Bernsteinsäure (s. S. 628).
 Durch Erhitzen von rechtsdrehender Weinsäure wird diese in die isomeren Säuren
5. Isoweinsäure oder Tartralsäure (s. Bd. VII, S. 514) und 6. Metaweinsäure (s. S. 639) übergeführt. Hieran schliesst sich:
7. die Mesoweinsäure von Dessaignes (Compt. rend T. LV, p. 770), die nach ihm aus Sorbin mit Salpetersäure und beim längern Kochen von Weinsäure oder Traubensäure mit Salzsäure erhalten wird. Nach Pasteur (Bullet. de la soc. chim. 1862, p. 107,) ist diese Säure jedoch identisch mit der unter 4. aufgeführten inactiven Weinsäure.

Der Weinstein als Absatz aus Wein war schon früher wahrscheinlich seit den ältesten Zeiten bekannt; Duhamel so wie Marggraf und auch Rouelle d. J. hatten schon sich dahin ausgesprochen, dass das Alkali im Weinstein präexistire und darin mit einer eigenthümlichen Säure verbunden sei; Scheele[1]) schied diese Säure (1769) zuerst ab (die erste seiner vielen und wichtigen Entdeckungen); Retzius[1]) stellte die Säure (1770) wie es scheint zuerst rein dar; Klaproth[2]) beschrieb das Verfahren genauer, die Säure ward dann fast allgemein als eigenthümlich angesehen; doch sah Hermbstädt sie 1782 noch als nicht wesentlich verschieden von Essigsäure an. Die Weinsäure ist darnach von Richter[3]) Thénard[4]), Prout, von Berzelius, später von Dumas, von Piria, von Liebig untersucht; die Zersetzungen studirten besonders Fremy, so wie Laurent und Gerhardt. Liebig zeigte, dass sie aus Milchzucker und Gummi durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten werde.

Die Weinsäure findet sich sehr allgemein im Pflanzenreich und gehört wohl zu den verbreitetsten organischen Säuren, sie kommt theils frei vor hauptsächlich gebunden an Basen (Kali und Kalk besonders), sie findet sich hauptsächlich in den Weintrauben und auch in anderen Theilen des Weinstocks; ferner in den Tamarinden (Tamarindensäure), in den unreifen Vogelbeeren, in den Beeren von *Rhus typhinum* und *Rh. glabrum* so wie von *Mahonia aquifolia*, in den Maulbeeren, der Ananas, in den Gurken, den Kartoffeln und den Knollen von *Helianthus tuberosus*, den Zwiebeln von *Scilla maritima*, im schwarzen Pfeffer, dem Kraut von *Chelidonium majus*, von *Rumex acetosa*, im Kraut von Pelargonien, den Blättern von *Agave americana*, in den Wurzeln von *Triticum repens*, von *Rubia tinctorum*, von *Leontodon taraxacum*, von *Nymphaea alba*, den Kamillenblumen, im isländischen Moos, in *Lycopodium complanatum* u. a.

Die Weinsäure wird neben Antiweinsäure bei Spaltung der Traubensäure (s. Bd. VIII, S 984) erhalten (Pasteur); sie bildet sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker oder Gummi (Liebig, Erdmann), so wie vielleicht auch durch Zerlegung von Bernsteinsäure, Dibrombernsteinsäure oder Monobromäpfelsäure (s. S. 628). Nach Versuchen von Hornemann[5]) geben Milchzucker Gummi Rohrzucker und Zuckersäure beim Kochen mit Salpetersäure ein Gemenge von Weinsäure mit Traubensäure; Stärkmehl und Rechtsglucose geben nach ihm nur Weinsäure; Linksglucose dagegen und vielleicht auch Schleimsäure und Traubensäure. Die Weinsäure soll sich ferner bilden aus der schwarzen kohligen Masse, welche bei der Destillation von Kalium neben dem Metall erhalten wird (Liebig), sie soll beim Auflösen von Schiessbaumwolle in Kalilauge (Kerkhoff und Reuter[6]) und beim Aufbewahren von Citronsaft in Flaschen sich bilden (Schindler[7]).

Beim Krystallisiren von traubensaurem Natron-Kali oder besser Natron-Ammoniak bilden sich gesonderte Krystalle von weinsaurem und von antiweinsaurem Salz (s. Traubensaure Salze Bd. VIII, S. 984). Beim Krystallisiren von traubensaurem Cinchonicin bleibt das weinsaure

[1]) Retzius und Scheele, Abh. der Schwed. Akad. der Wiss. 1770, S. 207. — [2]) Dissert. de sale essent. tart. (Matth. a Parcker) Gotting. 1779. — [3]) Neuere Gegenstände der Chem. Bd. VI, S. 39. — [4]) Annal. de chim. T. XXXVIII, p. 30. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. IXC, S. 283; Chem. Centralblatt 1864, S. 150. — [6]) Journ. f. prakt. Chemie Bd. XL, S. 284. — [7]) Annal. d. Chemie u. Pharm. Bd. XXXI, S. 280.

Salz hauptsächlich in der Mutterlauge, während das antiweinsaure Salz zuerst krystallisirt; beim Krystallisiren von traubensaurem Chinicin krystallisirt dagegen zuerst hauptsächlich das weinsaure Salz (Pasteur).

Beim Erhitzen von Milchzucker oder Gummi mit 2,5 Thln. Salpetersäure von 1,32 specif. Gewicht bildet sich zuerst Schleimsäure und Zuckersäure; wird die Mutterlauge mit Wasser unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure zum Sieden erhitzt, bis eine Probe sich beim Uebersättigen mit Kali nicht mehr merkbar färbt, so enthält die Lauge jetzt Weinsäure; sättigt man die Hälfte der Flüssigkeit mit Kali, so scheidet sich auf Zusatz der andern Hälfte Flüssigkeit Weinstein ab (Liebig[1]), Erdmann[2]). Liebig nimmt an, dass aus dem Milchzucker durch Einwirkung von Salpetersäure sich zuerst Zuckersäure bilde und diese dann in Weinsäure übergehe; Heintz[3]) hat gezeigt, dass Schleimsäure und Zuckersäure beim längeren Erhitzen mit Salpetersäure Weinsäure bilden.

Nach Carlet[4]) bildet sich dagegen beim Kochen von Schleimsäure (aus Milchzucker) mit Salpetersäure Traubensäure und nicht Weinsäure. Nach Hornemann giebt die Zuckersäure mit Salpetersäure gekocht Weinsäure und Traubensäure.

Nach Dessaignes[5]) bildet sich beim Kochen von Sorbin mit Salpetersäure neben gewöhnlicher Weinsäure auch Traubensäure und Metaweinsäure (s. oben Note S. 626).

Beim Kochen von bibrombernsteinsaurem Silber mit Wasser bildet sich Bromsilber und eine Säure, die zuerst für Weinsäure gehalten ward[6]), nach Pasteur und Kekulé[7]) aber optisch-unwirksame Traubensäure ist, doch bildet sich nach Pasteur[8]) neben der in Weinsäure und Antiweinsäure spaltbaren Traubensäure (*Acide paratartarique inactif par compensation*) auch nichtspaltbare unwirksame Weinsäure (*Acide tartarique inactif par nature*).

Zur Darstellung von Weinsäure wird nur der Weinstein und in geringerer Menge der rohe weinsaure Kalk benutzt. Nach dem gewöhnlichen Verfahren, wie es im Grossen in Anwendung kommt, wird der gemahlene Weinstein in Wasser vertheilt mit kohlensaurem Kalk oder mit Kalkmilch neutralisirt; es bildet sich hierbei unlösliches Kalksalz und leichtlösliches neutrales Kalitartrat:

$$2(KO.C_8H_5O_{11}) + 2\,CaO = 2\,CaO.C_8H_4O_{10} + 2\,KO.C_8H_4O_{10} + 2\,HO.$$

Um auch die Säure aus dem so erhaltenen neutralen Kalisalz abzuscheiden, wird dessen Lösung mit Chlorcalcium gefällt oder durch Kochen mit schwefelsaurem Kalk zersetzt, wobei sich dann lösliches Chlorkalium oder schwefelsaures Kali neben unlöslichem weinsauren Kalk bilden.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 256; Bd. CVIII, S. 1; Journ. für prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 124; Bd. 79, S. CXXVIX,; Chem. Centralbl. 1860, S. 179; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVIII, p. 449. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 1; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 134. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 142. — [4]) Compt rend. T. LIII, p. 344; Chem. Centralbl. 1862, S. 544. — [5]) Compt. rend. T. LV, p. 770. — [6]) Perkin und Duppa. Chem. Soc. Quart. Journ. T. XIII, p. 102; Annal. d. Chem und Pharm. Bd. CXVII, S. 130; Chem. Centralbl. 1861, S. 209; Repert. de chim. pur. T. II, p. 418; Jahresber. von Kopp 1860, S. 255. — [7]) Kekulé Bullet. de l'Acad. de Belg. [2] T. X, Nr. 7; Annal. de chim. et de phys. [3] T. LX, p. 119; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 120; Chem. Centralbl. 1861, S. 210; Jahresber. von Kopp 1860, S. 257; Repert. de chim. pur. p. 421. — [8]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 162; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 134; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 484; Jahresber. von Kopp 1860, S. 257 Note.

Die Weinsäure des Weinsteins wird daher erst durch die beiden Operationen vollständig an Kalk gebunden. Der weinsaure Kalk, welcher bei beiden Operationen erhalten ist, wird nach dem Abwaschen mit Wasser mit etwas überschüssiger Schwefelsäure, die mit dem 12fachen Wasser verdünnt ist, erhitzt; es scheidet sich Gyps ab, von welchem die Lösung von Weinsäure mit etwas Gyps abfiltrirt wird; das Filtrat wird durch Kohle entfärbt und zum Krystallisiren in Bleipfannen abgedampft; die so erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren gereinigt; die Mutterlauge soll durch Erhitzen mit $^1/_{1500}$ chlorsaurem Kali oder mit etwas Salpetersäure entfärbt werden. Es ist wichtig, durch etwas überschüssige Schwefelsäure den weinsauren Kalk vollständig zu zersetzen, damit nicht etwas saurer weinsaurer Kalk in Lösung geht, der die Krystallisation der freien Weinsäure verhindert.

Man hat vielfach versucht, dieses seit längerer Zeit gebräuchliche schon von Scheele angewandte und besonders von Klaproth vollständig beschriebene Verfahren für die Weinsäurefabrikation abzuändern; man ist aber im Wesentlichen immer wieder zu der alten Methode zurückgekehrt. Man hat versucht die Lösung von neutralem weinsauren Kali durch Kochen mit hinreichend Kalkmilch zu zerlegen, wobei sich eine Auflösung von kaustischem Kali neben unlöslichem weinsauren Kalk bildet. Durch Sättigen der Lösung mit Kohlensäure und Abdampfen wird kohlensaures Kali erhalten, welches werthvoller als Chlorkalium oder schwefelsauren Kali ist (Osann. Gatty).

Eine unmittelbare Erhitzung von Weinstein mit überschüssiger Salzsäure oder Schwefelsäure zerlegt den Weinstein nicht vollständig und die Säure wird nicht kalifrei erhalten. Kuhlmann hat vorgeschlagen aus dem Weinstein statt des Kalksalzes das Barytsalz darzustellen; dieses bietet den Vortheil, dass es sich durch verdünnte Schwefelsäure unter Vermeidung eines Ueberschusses vollständig zerlegen lässt, dass die so dargestellte Säurelösung daher frei von Schwefelsäure und bei der Unlöslichkeit des Barytsulfats auch frei von diesem Salz zu erhalten ist.

Die gewöhnliche Weinsäure des Handels ist häufig nicht rein, sondern enthält meistens etwas Schwefelsäure, zuweilen Spuren Kalk und Eisen, und auch wohl Blei oder andere Metalle, aus den Abdampfungsfannen herrührend. Durch Umkrystallisiren wird die Säure rein erhalten.

Die Weinsäure bildet grosse wasserhelle monoklinometrische Säulen [1]) häufig von beistehender Form (Fig. 32); an diesen Krystallen sind zuweilen die Ecken *e* abgestumpft, sehr selten zeigen sich aber alle vier Ecken abgestumpft, gewöhnlich zeigt sich Hemiëdrie, und es sind dann nur die vorderen Ecken durch Flächen des klinodiagonalen Domas (P ∞) ersetzt (Fig. 33).

Fig. 32.

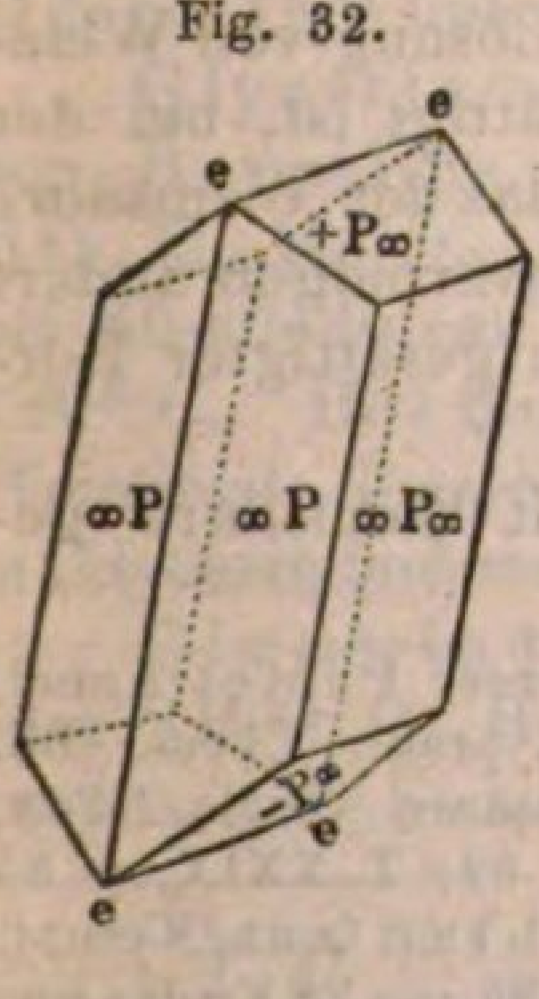
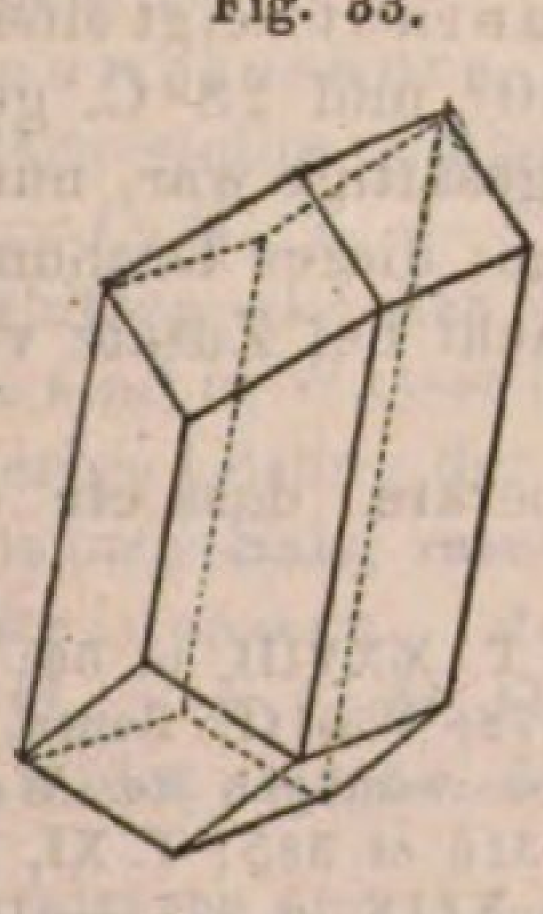


Fig. 33.



Die Weinsäure ist farblos, sie ist geruchlos und schmeckt stark aber angenehm sauer; die Kry-

[1]) Ueber die Krystallform vergl. de la Provostaye, Annal. de chim. et

stalle sind hart und leuchten beim Reiben im Dunkeln; sie sind pyroelektrisch, so dass schon die Handwärme genügt, um an einem sehr empfindlichen Elektroskop die verschiedene Elektricität an den beiden Polen erkennen zu können; beim Erwärmen wird die rechte Seite des Krystalls negativ elektrisch, und die linke Seite positiv; beim Erkalten zeigt sich die entgegengesetzte Vertheilung der Elektricitäten. Die Weinsäure hat ein specif. Gewicht von 1,75 bis 1,76; 1,739 nach Buignet. Sie löst sich etwa in $1^1/_2$ Thln. kaltem oder $^1/_2$ Thle. siedendem Wasser, die concentrirte Lösung ist dickflüssig; die Säure löst sich auch in Alkohol oder Holzgeist, aber nicht in Aether; beim Lösen in absolutem Alkohol bildet sich leicht Weinsäure-Aether; 100 Thle. 80procentigen Weingeist lösen bei 15° C. 49 Thle. Weinsäure, das specif. Gewicht der Lösung ist 0,999 (Schiff). Ueber das specifische Gewicht von wässerigen Weinsäurelösungen liegen verschiedene Angaben vor.

Specif. Gewicht.	Procent an Säure.	Richter		Schiff.		Gerlach.	
		Specif. Gewicht.	Procent an Säure.	Specif. Gew. b. 15° C.	Procent an Säure.	Specif. Gew. b. 10° C.	Procent an Säure.
1,008	1,63	1,04	9,06	—	—	—	—
1,023	5,00	1,08	17,45	1,0167	3,67	1,0469	10
1,068	14,28	1,12	24,98	1,0337	7,33	1,0969	20
1,109	22,27	1,16	32,06	1,0511	11	1,1505	30
1,122	25,00	1,20	39,04	1,0690	14,66	1,2079	40
1,155	30,76	1,24	46,03	1,1062	22	1,2696	50
1,174	34,24	1,28	52,59	1,1654	33	13,220	57,9
1,208	40,00	1,32	58,75	—	—	—	—
1,274	51,42	1,36	64,56	—	—	—	—

Nach Gerlach dehnt sich eine Lösung, welche 25 Proc. Weinsäure enthält, von dem Volumen 1,0035 bei 10° C. auf das Volumen 1,0566 bei dem Siedepunkt von 102,2° C. aus; eine 50procentige Weinsäurelösung von dem Volumen 1,0049 bei 10°C. auf 1,0696 bei dem Siedepunkt von 106,7°C. Die gelöste Weinsäure hat ein Rotationsvermögen; $[\alpha]_r = + 9^0 6'$ bei 21° C; bei höherer Temperatur vermindert sich das Drehungsvermögen [1]).

Die Gegenwart von Borsäure wirkt unter Umständen verändernd auf das Drehungsvermögen einer Weinsäurelösung ein, wie Biot genauer untersucht hat; nach Dubrunfaut zeigt eine Lösung von Weinsäure, die mit Borsäure zwischen 10° und 28°C. gesättigt ist, bei der Temperatur, bei welcher sie damit gesättigt war, nur das der Weinsäure entsprechende Polarisationsvermögen; dieses Drehungsvermögen ändert sich bei Zusatz von Wasser, aber nicht bei Zusatz von gesättigter Borsäurelösung [2]).

Niepce de St. Victor bemerkte, dass ein mit Weinsäure ge-

phys. [3.] T. III, p. 131; Pasteur; Ibid. T. XXVIII, p. 66; ferner Peclet Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXXI, p. 78; Wolff, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 138. — [1]) Ueber das Rotationsvermögen der Weinsäure vergl. Biot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T X, p. 316 et 385; T. XI, p. 82; T. XXIX, p. 35 et 341; Compt. rend. T. XXX, p. 721; T. XLIX, p. 377. — Dubrunfaut, Compt. rend. T. XLII, p. 112; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 199. — Arndtsen, Pogg. Annal. Bd. CV, S. 315; Chem. Centralbl. 1859, S. 10. — [2]) Vergl. auch Biot im Jahresber. von Liebig u. Kopp 1849, S. 130; 1850, S. 167; 1852, S. 165.

tränktes Papier nach der Insolation auch im Dunkeln auf salpetersaures Silber reducirend wirkt; diese Wirkung erfolgt schneller bei 30° bis 40° C. als bei gewöhnlicher Temperatur; sie findet aber selbst bei 0° C. noch statt. Die Weinsäure verbindet sich leicht mit Basen zu den weinsauren Salzen; sie verbindet sich mit Borsäure zu einer leichtlöslichen und sogar zerfliesslichen Verbindung (s. unter Weinsaure Salze S. 649). Die Weinsäurekrystalle sind luftbeständig, sie enthalten kein Krystallwasser und verändern sich daher auch nicht bei 100° C.; bei 170° bis 180° C. schmelzen sie unter Zersetzung (s. S. 632); nach Schiff schmilzt die vollständig getrocknete Säure schon bei 135° C., erstarrt aber bei noch niedrigerer Temperatur; die Säure ist nicht flüchtig. Weinsäure verbindet sich mit wasserfreier Essigsäure beim Erhitzen damit auf 100° C., oder bei Einwirkung von Acetylchlorid auf weinsaures Blei. Die Doppelverbindung $C_8H_4O_{10} + 2\,C_8H_6O_6$ ist ein gelber Syrup, der sich bei 130° C. zersetzt, unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd (Schützenberger[1]). Die Rechts-Weinsäure verbindet sich mit Asparagin zu einer krystallisirbaren Verbindung (Antiweinsäure bildet keine solche Verbindung).

Weinsäure verbindet sich mit den verschiedenen Zuckerarten und mit Glycerin beim Erhitzen unter Abscheidung von Wasser zu meist sauren Verbindungen, welche von Berthelot[2]) dargestellt sind. Sie bilden sich durch längeres Erhitzen gleicher Theile Weinsteinsäure und Zuckersubstanz in offenen Gefässen auf 120° C., die erkaltete Masse wird mit kohlensaurem Kalk zusammengerieben und nach dem Filtriren mit dem doppelten Volumen Weingeist gefällt, um den freien Zucker in Lösung zu halten. Aus Dulcit wird so die Dulcinweinsäure dargestellt (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 530), aus Erythroglucin die Erythroglucinweinsäure; aus Sorbin die Sorbinweinsäure (s. Bd. VIII, S. 64); mit Glucose zwei verschiedene Glucoweinsäuren (s. Bd. VIII, S. 1012). Ausserdem wurden dargestellt zwei Milchzuckerweinsäuren (eine sechsbasische Galactosotetraweinsäure *Acide galactosotetratartrique*, und eine vierbasische Trigalactosotetraweinsäure *Acide trigalactosotetratartrique*); mit Rohrzucker eine einbasische Säure $C_{14}H_{10}O_{16}$, welche wahrscheinlich aber nicht mehr Rohrzucker, sondern modificirten Zucker enthält (s. unter Zucker). Pinit giebt eine dreibasische Säure $C_{32}H_{18}O_{35}$, Quercit eine dreibasische Säure $C_{22}H_{26}O_{27}$. Auch Salicin giebt mit Weinsäure eine gepaarte nicht näher untersuchte Salicinweinsäure. Glycerin giebt mit Weinsäure erhitzt verschiedene Säuren, welche von Desplats[3]) untersucht sind.

Glycerinmonoweinsäure, *Acide glycérimonotartrique*, eine schon von Berzelius dargestellte einbasische Säure, $C_{14}H_{12}O_{16}$ oder $HO.C_{14}H_{11}O_{15}$ ($= C_6H_8O_6 + C_8H_6O_{12} - 2\,HO$); sie bildet sich bei 40stündigem Erhitzen gleicher Theile Weinsäure und Glycerin auf 100° C. Ihre Salze sind in Wasser löslich, aber unlöslich in wässerigem Weingeist; die wässerige Lösung der Salze für sich zersetzt sich allmälig in Glycerin und weinsaures Salz, rascher auf Zusatz von Kalk oder Baryt.

Glycerindiweinsäure, *Acide glycériditartrique*, $C_{22}H_{16}O_{26}$ oder $2\,HO.C_{22}H_{14}O_{24}$ ($= C_6H_8O_6 + 2\,C_8H_6O_{12} - 4\,HO$), eine zweibasische Säure, bildet sich bei 50stündigem Erhitzen von gleichen

[1]) Compt rend. T. LIII, p. 540; Chem. Centralbl. 1862, S. 207. — [2]) Compt. rend. T. XLV; p. 268; Annal. de chim. et de phys. [3] T. LIV, p. 74; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 157; Jahresber. 1857, S. 506; 1858, S. 490. — [3]) Compt. rend. T. XLIX p. 216; Chem. Centralbl. 1859, S. 851; Jahresber. 1859, S. 500.

Theilen Glycerin und Weinsäure mit etwas Wasser. Das Kalk- und Barytsalz sind in Wasser löslich.

Glycerinepidiweinsäure, *Acide épiglycériditartrique*, $C_{22}H_{14}O_{24}$ oder $HO . C_{22}H_{13}O_{23} = (C_6H_8O_6 + 2\,C_8H_6O_{12} - 6\,HO)$, eine einbasische Säure, bildet sich bei längerem Erhitzen von gleichen Theilen Glycerin und Weinsäure auf 140° C.

Glycerintriweinsäure, *Acide glycéritritartrique*, $C_{30}H_{22}O_{38}$ oder $4\,HO . C_{30}H_{18}O_{34}$ ($= C_6H_8O_6 + 3\,C_8H_6O_{12} - 4\,HO$), eine vierbasische Säure, bildet sich beim 30stündigen Erhitzen von Glycerin mit der 20fachen Menge Weinsäure oder von 1 Thl. Glycerindiweinsäure mit 15 Thln. Weinsäure auf 140° C. Das Kalk- und Barytsalz dieser Säure sind löslich.

Verwandlungen der Weinsäure. 1) Durch Wärme. Beim vorsichtigen Erhitzen von Weinsäure schmilzt sie bei 170° bis 180° C. zu einer auch nach dem Erkalten durchsichtigen glasartigen Masse von Metaweinsäure oder amorpher Weinsäure, (s. S. 639), die isomer mit der krystallisirten Weinsäure ist (Erdmann. Laurent und Gerhardt). Wird die Weinsäure eine Zeitlang im Schmelzen erhalten, so geht die Metaweinsäure in Isoweinsäure oder Tartralsäure über, die nach Laurent und Gerhardt auch noch isomer mit Weinsäure ist, nach Fremy aber weniger Wasser enthält (s. Bd. VIII, S. 514). Diese Isoweinsäure geht dann unter Verlust von Wasser schnell in Tartrelsäure (s. Bd. VIII, S. 517) oder Ditartrylsäure nach Schiff[2]) $= C_{16}H_{10}O_{22}$ oder $2\,HO . C_{16}H_8O_{20}$ und Weinsäureanhydrid (s. Bd. IX, S. 641) über.

Beim stärkeren Erhitzen von Weinsäure findet eine vollständige Zersetzung statt; bei 220° C. bläht sie sich stark auf, färbt sich immer dunkler. Bei der trockenen Destillation enthält das wässerige Destillat Brenzweinsäure, Brenztraubensäure (s. d. Art.), Essigsäure, Ameisensäure, Aldehyd, Furfurol und brenzliches Oel, während Kohlensäure, Sumpfgas und ölbildendes Gas entweichen und im Rückstand eine schwarze harte Masse oder Kohle bleibt. Die Menge der einzelnen Producte richtet sich ganz nach der Temperatur; bei einer niedrigeren Temperatur unter 200° C. bildet sich hauptsächlich Kohlensäure und viel wässeriges Destillat, und dieses enthält mehr Brenzweinsäure; es bildet sich weniger Kohlenwasserstoffgas und Brenzöl; im Rückstande bleibt eine schwarze halbflüssige nach dem Erkalten harte Masse. Bei raschem und starkem Erhitzen auf freiem Feuer bildet sich weniger wässeriges Destillat, und dieses enthält hauptsächlich Essigsäure und Brenzöl; es bildet sich wenig Brenzweinsäure und Kohlensäure, dagegen mehr Kohlenwasserstoff, der Rückstand ist Kohle (Pelouze[1]); nach Völckel enthält das Destillat hauptsächlich Essigsäure und Brenztraubensäure, und Brenzweinsäure neben Aldehyd, Aceton und anderen Substanzen. Wird die Weinsäure mit Bimssteinpulver gemengt destillirt, so soll sich mehr Brenzsäure und weniger Oel bilden (Arppe); nach Völckel zerfällt hier die Weinsäure zuerst fast vollständig in Kohlensäure und Brenztraubensäure, letztere zerfällt dann weiter in Brenzweinsäure und andere Producte (s. Aufl. 2, Bd. II, 2, S. 434); bei der Destillation eines Gemenges der

[1]) Annal. de chim. de phys. [2.] T. LVI, p. 297. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXV, S. 130. Nach Schiff hat die Ditartrylsäure, welche am besten durch Erhitzen der Weinsäure auf 140° bis 150° C. erhalten werden soll, wohl die Zusammensetzung der Tartrelsäure von Fremy, ist aber nicht mit dieser Säure identisch sondern mit der Isoweinsäure von Laurent u. Gerhardt (Tartralsäure von Fremy).

Säure mit Platinschwamm soll reine Kohlensäure und ein farbloses krystallisirbares Destillat erhalten werden (Reiset und Millon[1]).

Nach Völckel[2]) bildet sich beim Erhitzen der Weinsäure auf 200° C. ein farbloses Destillat, das wenig Brenzweinsäure enthält neben Kohlensäure und wenig Kohlenoxyd; bei 220° C. ist das Destillat gelb und enthält wenig Brenzweinsäure; die entweichenden Gase sind Kohlensäure und viel Kohlenoxyd aber kein Kohlenwasserstoff; die vollständige Zersetzung der Weinsäure erfordert eine stärkere Hitze. Nach Völckel ist die Zerlegung der Weinsäure bei raschem und stärkerem Erhitzen folgende:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} = \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure}} + C_2O_4 + C_2O_2 + 2\,HO,$$

bei langsamem und schwächerem Erhitzen:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} = \underbrace{C_6H_4O_6}_{\text{Brenztraubensäure}} + C_2O_4 + 2\,HO.$$

Ein Theil der Brenztraubensäure zerfällt dann bei weiterem Erhitzen leicht unter Bildung von Kohlensäure und Brenzweinsäure, daher beide Säuren neben einander auftreten.

2. Durch Elektrolyse. Die Producte, welche sich hier bilden, sind nicht näher untersucht; Martens[3]) giebt nur an, dass hierbei, wenn die Weinsäure mit Base gesättigt ist, am positiven Pol Kohlensäure und Kohlenoxyd auftreten.

3. Durch Luft. An der Luft erhitzt verbrennt die Weinsäure mit hellleuchtender Flamme unter Verbreitung des charakterischen Geruchs nach verbranntem Zucker. Feste Weinsäure verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht an der Luft, in wässeriger Lösung zersetzt sie sich und schimmelt nach Bergmann dabei Essigsäure bildend.

Mit Platinschwamm gemengt verbrennt die Weinsäure in Sauerstoffgas schon bei 160° C. und verwandelt sich schon unter 250° C. vollständig in Kohlensäure und Wasser.

4. Durch Salpetersäure. Reinsch gab an, dass Weinsäure in 5 Thln. rauchender Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht gelöst eine krystallinische Masse gebe, die er für eine Verbindung von Salpetersäure und Weinsäure hielt; es ist aber kein Beweis für die Richtigkeit dieser Angabe gegeben. Dessaignes[4]) hat zuerst die Einwirkung von Salpetersäure auf Weinsäure näher untersucht. Feingepulverte Weinsäure löst sich rasch in $4\frac{1}{2}$ Thle. Einfach-Salpetersäurehydrat; auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure scheidet sich Nitroweinsäure oder Dinitroweinsäure, $C_8H_4(NO_4)_2O_{12}$ d. i. $2\,HO.C_8H_2(NO_4)_2O_{10}$, als eine weisse kleisterartige Masse ab; unter einer Glocke zwischen zwei porösen Platten getrocknet bleibt eine leichte seidenartige Masse zurück, welche in kaum lauwarmem Wasser gelöst wird; beim Abkühlen auf 0° krystallisirt die Nitroweinsäure in weissen voluminösen Massen, die nach dem Abtropfen auf einem Trichter zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Aus einer Lösung in absolutem Alkohol krystallisirt die Nitroweinsäure oft in ansehnlichen Prismen. Die Nitroweinsäure giebt mit Ammoniak bei 0° vorsich-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VIII, p. 285. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 54; Pharm. Centrabll. 1854, S. 289. — [3]) Instit. Nr. 53, p. 117. — [4]) Compt. rend. T. XXXIV, p. 731; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 362; Bd. LXXXIX, S. 339.

tig gesättigt ein sich krystallinisch abscheidendes neutrales Ammoniaksalz; das saure Ammoniumoxydsalz, $NH_4O.C_8H_3(NO_4)_2O_{11}$, krystallisirt in glänzenden Prismen. Die gelöste freie Nitroweinsäure giebt auf Zusatz von Bleiessig oder salpetersaurem Quecksilberoxydul flockige Niederschläge; auf Zusatz von essigsaurem Kali, essigsaurem Kalk oder salpetersaurem Silber bilden sich krystallinische Niederschläge; das Silbersalz ist $= 2AgO.C_8H_2(NO_4)_2O_{10} + 2HO$.

Die unreine Nitroweinsäure zersetzt sich an feuchter Luft rasch in Salpetersäure und Weinsäure. Die Lösung der reinen Säure in absolutem Alkohol ist haltbar, die wässerige Lösung zersetzt sich aber rasch, schon wenig über 0° entwickelt sich Stickoxyd und Kohlensäure; beim Erwärmen auf 40° bis 50° C. findet Aufbrausen statt und beim Abdampfen bleibt Oxalsäure. Wenn die Lösung dagegen nicht ganz auf 30° C. erhitzt wird, sobald die Gasentwickelung bei gewöhnlicher Temperatur aufgehört hat, so bildet sich nur noch wenig Gas und beim Abdampfen bleibt eine eigenthümliche Säure $C_6H_4O_{10}$ die Tartronsäure (s. Bd. VIII, S. 518), die der Aepfelsäure homolog zu sein scheint. Diese Säure bildet sich auch schon beim Stehen der wässerigen Lösung von Nitroweinsäure oder nitroweinsauren Salzen, oder wenn die Lösung der Säure mit Schwefelwasserstoff behandelt wird.

Wird wässerige Nitroweinsäure mit Ammoniak gesättigt und nach Zusatz von Schwefelammonium erhitzt, so findet Aufbrausen statt, es scheidet sich Schwefel ab, und die Lösung enthält nun weinsaures Ammoniak [1]).

5.) Durch Schwefelsäure. Wenn Weinsäure mit einem grossen Ueberschuss von rauchender Schwefelsäure erhitzt wird, so entwickelt sich zuerst ohne Schwärzung nur Kohlenoxydgas und schweflige Säure (4 Vol. des ersteren auf 1 Volumen der letzteren) ohne Kohlensäure; später kommt Kohlenoxyd, Kohlensäure und schweflige Säure (im Volumverhältniss 3 : 1 : 2) (Dumas und Piria). Wird Weinsäure mit 3 bis 4 Thln. Schwefelsäure vorsichtig nur so weit erwärmt, dass sich noch nicht schweflige Säure entwickelt, so bildet sich nach Fremy durch Wasserentziehung Tartralsäure und Tartrelsäure.

6. Durch Chlor und Brom. Chlor wirkt kaum auf Weinsäure ein. Brom wirkt auf mit Alkali gesättigte Weinsäure in der Weise ein, dass sich Bromalkalimetall und saures weinsaures Salz bildet. Dieser Unterschied der Weinsäure von Citronsäure lässt durch Brom einen geringen Gehalt der Weinsäure an Citronsäure nachweisen (Cahours).

7. Durch Phosphorsuperchlorid. Beim Erwärmen von 1 Thl. gepulverter Weinsäure mit 5 bis 6 Thln. Phosphorsuperchlorid entwickelt sich reichlich Chlorwasserstoff und es bleibt ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und einem ölartigen Körper Chlormaleylchlorür $C_8HClO_4.Cl_2$ zurück; um dieses Oel rein zu erhalten, wird das Gemenge allmälig auf 120° C. erhitzt, und dann einige Minuten trockene Luft durchgeleitet; durch Auflösen in Aether und Abdampfen wird es rein erhalten. Die Bildung des Chlormaleylchlorürs lässt sich nach folgender Gleichung veranschaulichen:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + 4PCl_5 = \underbrace{C_8HO_4Cl_3}_{\text{Chlormaleylchlorür}} + 4PCl_3O_2 + 5HCl.$$

[1]) Dessaignes, Journ. de pharm. [3.] T. XXXII, p. 45.

Nach Perkin und Duppa findet diese Umsetzung in zwei Perioden statt, in der ersten bildet sich wasserfreie Weinsäure neben Phosphoroxychlorid und Salzsäure; in der zweiten Periode geht das Anhydrid durch Einwirkung von weiterem Perchlorid erst in Chlormaleylchlorür über.

Das Chlormaleylchlorür ist eine ölige Flüssigkeit schwerer als Wasser; es löst sich allmälig darin; bei der Destillation wird es theilweise zersetzt; es wirkt auf Alkohol lebhaft zersetzend ein unter Entwickelung von Chlorwasserstoff; mit concentrirtem wässerigen Ammoniak giebt es Chlorammonium und eine krystallinische in Wasser und Alkohol lösliche Substanz. Gegen Anilin verhält es sich ähnlich. Das Chlormaleylchlorür erstarrt an feuchter Luft allmälig zu einer weissen festen Masse von Chlormaleïnsäure $C_8 H_3 Cl O_8$; dieselbe Säure scheidet sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung des Oels krystallinisch ab. Diese Säure ist zweibasisch, daher $2 HO . C_8 H Cl O_6$; aus Wasser umkrystallisirt besteht sie aus weissen mikroskopischen Nadeln; sie schmeckt sehr sauer, löst sich leicht in Wasser oder Alkohol, schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder beim Erkalten. Die Säure giebt ein krystallinisches schwerlösliches Bleisalz. Das saure Kalisalz, $KO . C_8 H_2 Cl O_7$, krystallisirt in Blättchen, es ist löslicher als das saure weinsaure Kali. Das neutrale Kalisalz ist krystallisirbar, aber viel löslicher als das saure Salz. Das Silbersalz, $2 AgO . C_8 H Cl O_6$, wird durch Fällen des Kalisalzes mit salpetersaurem Silber als weisser krystallinischer in Wasser wenig löslicher Niederschlag erhalten. Durch Natrium wird die Chlormaleïnsäure reducirt zu Bernsteinsäure (Perkin und Duppa[1]).

8. Durch Chlorwasserstoff. Durch mehrtägiges Kochen mit Salzsäure wird ein Theil der Weinsäure (3 Proc.) in Traubensäure verwandelt, ein Theil bildet eine syrupartige bei höherer Temperatur allmälig eintrocknende Säure; ein Theil der Weinsäure war unverändert (Dessaignes[2]).

9. Durch Jodwasserstoff. Wird eine Lösung von Weinsäure in concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 120° C. (bei stärkerem Erhitzen findet leicht Explosion statt durch Bildung gasförmiger secundärer Producte) erhitzt, so bildet sich unter Abscheidung von Jod Bernsteinsäure (Schmitt[3])

$$\underbrace{C_8 H_6 O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + 4 HI = \underbrace{C_8 H_6 O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + 4 HO + 4 I$$

Dieselbe Zersetzung geht wie Dessaignes[4]) später gezeigt hat vor sich, wenn Phosphor und Jod (1 At. Phosphor auf 2 At. Jod) mit Weinsäure und etwas Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Tage im Wasserbad erhitzt wird. Neben Bernsteinsäure blidet sich zugleich Aepfelsäure:

$$\underbrace{C_8 H_6 O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + 2 HI = \underbrace{C_8 H_6 O_{10}}_{\text{Aepfelsäure}} + 2 HO + 2 I$$

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. XIII, p. 9; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 105; Jahresber. 1860, S. 252. Journ. of Chem. Soc. [2]. Vol. I, p. 198. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIX, S. 373. — [2]) Compt. rend. T. XLII, p. 494; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 463. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 106; Chem. Centralbl. 1860, S. 575; Jahresber. v. Kopp 1860, S. 253. — [4]) Compt. rend. T. L, p. 759; Journ. für prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 508; Jahresber. v. Kopp 1860, S. 254.

welche durch weitere Einwirkung von Jodwasserstoff dann auch in Bernsteinsäure übergeht.

$$\underbrace{C_8H_6O_{10}}_{\text{Aepfelsäure}} + 2HI = \underbrace{C_8H_6O_8}_{\text{Bernsteinsäure}} + 2HO + 2I.$$

10. Kalium und Natrium zersetzen die Weinsäure beim Erhitzen. Schmelzendes Kalihydrat giebt damit Oxalsäure und Essigsäure:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + 3(KO.HO) = \underbrace{KO.C_4H_3O_3}_{\text{Essigs. Kali}} + \underbrace{2KO.C_4O_6}_{\text{Oxals. Kali}} + 6HO.$$

11. Durch Manganoxyde. Braunstein entwickelt mit Weinsäure und Wasser erhitzt Kohlensäure und Ameisensäure, während im Rückstand weinsaures und ameisensaures Salz bleibt. Beim Erwärmen der Weinsäure mit Braunstein und Schwefelsäure wird jene vollständig zersetzt und alle Ameisensäure verflüchtigt (Döbereiner).

Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Weinsäure zersetzt sich nach Péan de St. Gilles[1]) auf Zusatz von übermangansaurem Kali erst bei 60°C., dann plötzlich und unter Abscheidung von Manganoxyd:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + O_6 = \underbrace{2C_2H_2O_4}_{\text{Ameisensäure}} + 2C_2O_4 + 2HO.$$

In alkalischer Lösung zerfällt auch die Ameisensäure und der Process ist dann folgender:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + 10O = 4C_2O_4 + 6HO.$$

12. Durch Chromsäure. Mit gleichen Theilen saurem chromsauren Kali und etwas Wasser gemischt erhitzt sich die Weinsäure und giebt Kohlensäure, während der Rückstand Chromoxyd und Ameisensäure enthält.

Vanadsäure wird durch Weinsäure zu Vanadoxyd reducirt.

13. Durch Bleihyperoxyd. Weinsäure wirkt auf dieses Oxyd energisch reducirend. Wird 1 Thl. Weinsäure mit 5 Thln. Hyperoxyd und 10 Thln. Wasser kalt zusammengerieben, so entwickelt sich Kohlensäure und die Lösung enthält ameisensaures Blei (Persoz). Wenn 5 Thle. Weinsäure mit 16 Thln. trockenem Bleihyperoxyd (1 At. auf 4 At.) bei 16° C. zusammengerieben werden, so kommt die Masse schnell zum Erglühen und verglimmt unter Entwickelung von Kohlensäure, die den Geruch nach Ameisensäure zeigt (Walcker).

14. Durch Kupferoxyd. Eine frisch bereitete Lösung von Weinsäure wirkt auf eine stark alkalische Lösung von Kupferoxyd auch bei Siedhitze nicht reducirend; eine längere Zeit aufbewahrte Lösung der Weinsäure bewirkt die Reduction um so leichter je verdünnter sie ist. (Städeler und Krause). Aus einer Lösung von weinsaurem Kupferoxyd in kaustischem Kali scheidet sich beim Kochen oder bei längerem Stehen besonders im Licht Kupferoxydul ab, sobald der Ueberschuss an freiem Alkali nicht hinreichend gross ist oder wenn ein Theil des freien Alkalis durch eine Säure (selbst durch Kohlensäure) gesättigt ward (Fehling[2]).

15. Durch leicht reducirbare Metalloyyde. Weinsäure mit Alkali neutralisirt giebt mit Quecksilberchlorid versetzt auch im

[1]) Compt. rend T. XLVI. p. 808; Journ. für prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 476; Jahresber. v. Kopp 1858, S. 585. — [2]) Vergl. Bd. VII, S. 18.

Dunkeln Kalomel; Weinsäure reducirt beim Kochen Silberlösung und scheidet metallisches Silber ab. Wird Weinsäure mit Silberoxyd und Kalilauge gekocht, so bildet sich Kohlensäure und Oxalsäure.

Eine ammoniakalische Silberlösung setzt auf Zusatz von Weinsäure beim Erwärmen leicht das Silber als Metallspiegel ab (Anwendung zum Versilbern von Glas s. Bd. VII, S. 902).

Dass mit Weinsteinsäure getränktes Papier nach Insolation auch im Dunkeln die Silberlösung reducirt, ist früher (s. S. 631) erwähnt.

Weinsäure mit Alkali neutralisirt reducirt beim Kochen Goldchlorid unter Abscheidung von metallischem Gold; aus Platinchloridlösung scheidet sich dadurch Platinmohr ab.

16. Durch Chloracetyl. Wird Weinsäure mehrere Stunden mit Chloracetyl erhitzt, so entsteht neben Salzsäuregas eine in sternförmigen Nadeln krystallisirende nicht näher untersuchte Säure, die sauer hintennach bitter schmeckt, an der Luft leicht zerfliesst, bei 85° C. schmilzt, sich leicht in Chloracetyl leichter in starkem Weingeist als in Wasser löst, sie ist wenig in Aether löslich. Die gelöste Säure wird nur durch basisch-essigsaures Blei gefällt; sie reducirt salpetersaures Silber beim Kochen. Das Barytsalz krystallisirt in Tafeln, das Natronsalz in Prismen. Durch Zersetzen des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff wird eine schwierig krystallisirbare zerfliessliche Säure erhalten, deren Barytsalz amorph und zerfliesslich ist (Ballik [1]).

Pilz [2]) hat durch längeres Erhitzen von trockener Weinsäure mit 4 Thln. Chloracetyl und Abdestilliren der Essigsäure und des überschüssigen Chloracetyls reine Biacetyl-Weinsäure dargestellt: $C_{16}H_8O_{14}$ d. i. $C_8H_2(C_4H_3O_2)_2O_{10}$. Die Bildung ist nach ihm:

$$\underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} + 4(C_4H_3O_2Cl) = \underbrace{C_{16}H_8O_{14}}_{\text{Biacetylweins.}} + \underbrace{C_8H_6O_6}_{\text{Essigsäure}} + 4\,HCl.$$

Die acetylirte Weinsäure bildet meist prismatische monoklinometrische Krystalle, die sich durch Sublimation im Kohlensäurestrom bei 140° C. reinigen lassen. Die Säure ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich. Die Krystalle schmelzen bei 135° C. und sublimiren auch bei dieser Temperatur, bei 250° C. siedet die Säure unter Zersetzung und Entwickelung von Essigsäure.

Bei Digestion von Biacetylweinsäure mit kohlensaurem Silberoxyd bildet sich ein lösliches und leicht zersetzbares Salz $AgO.C_{16}H_{11}O_{17}$.

Die acetylirte Weinsäure ist leicht zersetzbar; beim Kochen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in Essigsäure und Weinsäure, besonders leicht bei Zusatz von Kalilauge. Ammoniak wird von der Säure unter Erwärmung absorbirt; die Masse färbt sich gelblich und es bildet sich ein weisses Sublimat. Mit Bleiessig gekocht giebt die Acetylweinsäure ein gelblich weisses Pulver $8\,PbO.C_{12}H_6O_{12}$, dessen Bildung wahrscheinlich so vor sich geht:

$$\underbrace{C_{16}H_{10}O_{16}}_{\text{Acetyl-Weinsäure}} + 8\,PbO = 8\,PbO.C_{12}H_6O_{12} + \underbrace{C_4H_4O_4}_{\text{Essigsäure.}}$$

Wird das Bleisalz in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so enthält das Filtrat Weinsäure.

[1]) Wiener Akad. Ber. Bd. XXIX, S. 26; Chem. Centralbl. 1858, S. 461. — [2]) Wiener Akad. Ber. Bd. XLIV [2.], S. 47; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 231; Chem. Centralbl. 1861, S. 771.

Mit kohlensaurem Natron gesättigt, giebt die Acetylweinsäure ein krystallisirtes Salz einer neuen Säure: $2NaO . C_{16}H_{10}O_{18}$; aus diesem wird durch doppelte Zersetzung ein unlösliches Barytsalz erhalten; das Kalksalz dieser Säure ist aber löslich.

Chloracetyl giebt mit trockenem weinsauren Bleioxyd erhitzt neben Chlorblei einen syrupartigen Körper, wie es scheint den gleichen wie er sich aus den Anhydriden von Essigsäure und Weinsäure bildet (s. d. S. 631).

17. Durch Benzoësäure. Beim Erhitzen von Benzoësäure mit Weinsäure in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° C. bildet sich eine braune Flüssigkeit, welche eine gepaarte Säure die Benzoweinsäure enthält, $C_{22}H_{10}O_{14}$, entstanden nach der Gleichung:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_4}_{\text{Benzoësäure}} + \underbrace{C_8H_6O_{12}}_{\text{Weinsäure}} = \underbrace{C_{22}H_{10}O_{14}}_{\text{Benzoëweinsäure}} + 2\,HO.$$

(s. d. Art. Benzoweinsäure 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 899).

Die Weinsäure ist charakterisirt durch die Krystallform, ihr Polarisationsvermögen, durch das Verhalten beim Erhitzen wobei der eigenthümliche Geruch nach verbranntem Zucker auftritt; ferner zeichnet sie sich aus dadurch, dass die gelöste freie Säure Kalk- Baryt- und Strontianwasser weiss fällt, der Niederschlag ist aber in Essigsäure so wie in überschüssiger Weinsäure löslich. Die freie Säure fällt nicht die Baryt- Strontian- und Kalksalze, auch nicht die Lösung von schwefelsaurem Kalk (Unterschied von Traubensäure). Die Weinsäure in nicht zu verdünnter Lösung mit etwas Kali oder Kalisalz oder mit Ammoniak oder Ammoniaksalz versetzt, so dass die Flüssigkeit noch stark sauer ist, scheidet beim Stehen besonders beim Schütteln einen krystallinischen Niederschlag von saurem weinsauren Alkali ab, der sich wenig in Wasser, noch weniger in Alkohol löst, auch in verdünnten Säuren wenig löslich ist, dagegen sich leicht beim Sättigen mit Kali Natron oder Ammoniak löst.

Die Weinsäure unterscheidet sich durch die geringe Löslichkeit der sauren Alkalisalze und die leichte Löslichkeit der neutralen Alkalisalze von fast allen anderen organischen Säuren namentlich von Citronsäure und Aepfelsäure, Essigsäure u. s. w.; von Oxalsäure unterscheidet sie sich durch die Löslichkeit des Kalksalzes in Weinsäure oder Essigsäure.

Die käufliche Weinsäure enthält meistens etwas Schwefelsäure, Kalk, Spuren von Blei Kupfer Eisen oder anderen Metallen. Ein nicht zu geringer Gehalt an Schwefelsäure zeigt sich schon durch das Feuchtwerden der Krystalle an der Luft; diese Säure lässt sich am leichtesten erkennen durch Fällen mit Chlorbarium, wo Schwefelsäure einen in Weinsäure oder verdünnter Salpetersäure nicht löslichen Niederschlag veranlassen wird. Kalk findet sich durch Fällen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung mit oxalsaurem Alkali.

Bei grösserem Kalkgehalt giebt die Säure schon beim Lösen in Alkohol eine Trübung (schwefelsauren oder weinsauren Kalk).

Blei Kupfer Zinn (herrührend von den Gefässen) zeigen sich beim Fällen der sauren Lösung mit Schwefelwasserstoffgas, das Eisen durch Fällen der neutralen Lösung mit Schwefelammonium oder durch Zusatz von Ferrocyankalium. Die nicht flüchtigen Bestandtheile wie auch Kali (Weinstein) bleiben auch beim Verbrennen der Weinsäure als Asche zurück, reine Säure hinterlässt natürlich keine Asche; gewöhn-

liche käufliche Säure hinterlässt meistens etwas Asche, Spuren Kalk, Thonerde auch wohl Blei enthaltend.

Zuweilen soll die Weinsäure geringe Spuren Salpetersäure enthalten, die sich durch Indigsolution oder Eisenvitriol leicht erkennen lassen.

Die Weinsäure findet vielfach Anwendung in der Industrie, namentlich in der Färberei, und besonders in der Kattundruckerei als Beizmittel; sie dient hier in ähnlicher Weise wie Citronsäure und Oxalsäure, welche letztere Säure wegen ihres viel geringeren Preises häufig statt der Weinsäure angewendet wird.

Die Weinsäure wird ferner in der Pharmacie benutzt, besonders als Bestandtheil des Brausepulvers, des Seidlitzer Pulvers und ähnlicher Mischungen, so wie zu erfrischenden Getränken, im Kleinen auch zur Darstellung von Sodawasser durch Zersetzung von Natronbicarbonat.

Die Weinsäure kommt wohl nicht mit anderen organischen Säuren verfälscht vor, da die meisten theurer sind; die wohlfeilere Oxalsäure liesse sich nur im gepulverten Zustande in merkbarer Menge beimischen; durch das verschiedene Verhalten gegen Kalksalze würde sie leicht erkannt.

Die reine Weinsäure kann durch Titriren am besten mit Baryt oder Kalkwasser bestimmt werden. Zur Bestimmung neben anderen organischen Säuren wird die weinsäurehaltende Lösung mit reinem oder kohlensaurem Kali schwach übersättigt und das Filtrat mit gelöster Citronsäure so lange dabei noch Weinstein niederfällt, dessen Gewicht nach dem Trocknen oder durch Titriren die Menge der Weinsäure giebt (Schnitzer [1]).

Anhang.

Metaweinsäure.

Metatartersäure, Amorphe Weinsäure. Eine der Weinsäure isomere Säure. Formel: $C_8H_6O_{12}$, von Braconnot [2]) (1831) zuerst bemerkt, von Erdmann [3]) und von Laurent und Gerhardt [4]) näher untersucht, und nach ihnen auch zweibasisch. Zur Darstellung von Metaweinsäure schmilzt man Weinsäure bei möglichst niedriger Temperatur (nach Erdmann bei 120° C.) so lange bis ein wasserheller Syrup sich gebildet hat, der beim Erkalten nicht trübe wird, sondern zu einem wasserhellen Glas erstarrt (Erdmann).

Nach Laurent und Gerhardt erhitzt man trockene gepulverte Weinsäure in einem Oelbad auf 170° bis 180° C. gerade nur bis zum Schmelzen; man muss nur kleine Mengen (etwa 1 Gramm) anwenden, damit die ganze Masse gleiche Temperatur annimmt. Oder man schmilzt 60 Thle. Weinsäure mit 2 bis 3 Thln. Wasser versetzt eine Stunde lang unter Ersetzung des verdunsteten Wassers.

Die geschmolzene Masse ist nicht reine Metaweinsäure, sondern enthält etwas Isoweinsäure und Tartrelsäure (s. Bd. VIII, S. 514 u. 517).

Die Metaweinsäure ist glasartig oder gummiartig; diese feste Masse lenkt in der Hitze den polarisirten Lichtstrahl stark nach Rechts ab, bei 0° C. merkbar nach Links. Die gelöste Metaweinsäure

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 132.

2) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLVIII, p. 299; Pogg. Annal. Bd. XXVI, S. 322. — 3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 9. — 4) Compt. rend. par Laur. et Gerh. 1849, p. 1 et 97; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 348; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 360; Bd. XLVII, S. 60.

polarisirt rechts wie die Weinsäure (Pasteur). Diese Säure ist sehr zerfliesslich und leicht löslich in Wasser.

Die feste Metaweinsäure wird allmälig undurchsichtig und geht in Weinsäure über; diese Umwandlung erfolgt rascher durch allmäliges und schwaches Erhitzen. Auch aus der wässerigen Lösung der Metaweinsäure scheiden sich allmälig Krystalle von Weinsäure ab, rascher wenn etwas Schwefelsäure beigemengt ist (Erdmann).

Durch längeres Erhitzen von Metaweinsäure mit Weinsäureanhydrid bildet sich nach Schiff Ditartrylsäure (s. d. S. 632).

Die Metaweinsäure ist zweibasisch, ihre Salze haben dieselbe Zusammensetzung wie die weinsauren Salze, sie unterscheiden sich aber durch die Verschiedenheit der Krystallform und grössere Löslichkeit in Wasser von ihnen; dieser Unterschied zeigt sich besonders beim sauren Ammoniaksalz und beim Kalksalz; auch fällt metaweinsaures Ammoniaksalz den Kupfervitriol nicht. Die in Wasser gelösten metaweinsauren Salze gehen in der Kälte allmälig beim Kochen sogleich in weinsaure Salze über.

Metaweinsaures Ammoniumoxyd. 1) Neutrales Salz bildet sich beim Sättigen der Säure mit Ammoniak; es geht aber leicht in weinsaures Salz über.

2) Saures Salz: $NH_4O . C_8H_5O_{11}$. Dieses Salz wird aus der concentrirten wässerigen Lösung der Säure auf Zusatz von etwas Ammoniak erhalten, indem es sich hier bald krystallinisch abscheidet; der krystallinische Niederschlag wird zuerst mit Wasser, dem etwas Alkohol zugesetzt ist, zuletzt mit Alkohol ausgewaschen. Das Salz bildet glänzende rhombische und sechsseitige Blättchen (sehr verschieden von der Form des sauren weinsauren Ammoniaks); das Salz löst sich in Wasser viel leichter als das saure weinsaure Salz und fällt daher aus verdünnter wässeriger Säure auf Zusatz von etwas Ammoniak nicht nieder; es lässt sich aus lauem Wasser unverändert umkrystallisiren; beim Kochen der Lösung geht es aber schnell in weinsaures Salz über.

Die Lösung von saurem metaweinsauren Ammoniak fällt nicht Chlorcalcium (Unterschied von weinsaurem Salz); auf Zusatz von Ammoniak und bei Anwendung concentrirter Lösungen fällt metaweinsaurer Kalk nieder.

Metaweinsaurer Baryt, $2BaO . C_8H_4O_{10} + HO$ (bei 160° C. getrocknet), wird durch Fällen der freien Säure mit Barytwasser oder des neutralen Ammoniaksalzes mit Chlorbarium dargestellt; es ist leichter in Wasser löslich als das weinsaure Salz; es löst sich in überschüssiger Säure.

Metaweinsaures Bleioxyd wird durch Fällen der freien Säure, wie des sauren und neutralen Ammoniaksalzes mit essigsaurem oder salpetersaurem Bleioxyd erhalten. Das Bleisalz löst sich nicht in kaltem und wenig in kochendem Wasser, aber leicht in Säuren, auch in Metaweinsäure und in Ammoniak.

Metaweinsaures Kali. Neutrales Salz lässt sich nach Laurent und Gerhardt nicht darstellen, weil die Säure durch die Einwirkung des Alkali sogleich in Weinsäure umgewandelt wird. Das saure Salz $KO . C_8H_5O_{11}$ fällt beim Versetzen der gelösten Säure mit etwas Kali als ein körniges Salz von dem Verhalten des Ammoniaksalzes nieder.

Metaweinsaurer Kalk: $2CaO . C_8H_4O_{10} + 8HO$ (lufttrocken). Dieses Salz bildet sich beim Fällen der freien Säure mit Kalkwasser oder des neutralen Ammoniaksalzes mit Chlorcalcium; bei

concentrirten Lösungen bildet sich sogleich ein flockiger Niederschlag, der bald körnig wird, und dann aus mikroskopischen Krystallen besteht. Das krystallisirte Salz löst sich schwierig in kaltem Wasser, leichter bei Zusatz von etwas Mineralsäure; Ammoniak fällt es aus dieser Lösung unverändert. Beim Kochen des Salzes mit Wasser löst es sich langsam und unter Umwandlung in weinsaures Salz. Das lufttrockene metaweinsaure Salz verliert bei 160° C. nur 6 Aeq. Wasser; erst bei 230° C. geht alles Wasser fort; die Lösung des trockenen Salzes in angesäuertem Wasser giebt aber einen Niederschlag von weinsaurem Salz.

Wird wässerige Metaweinsäure mit Ammoniak übersättigt und mit Chlorcalcium gefällt, so löst der Niederschlag sich in hinreichend Wasser; beim Stehen krystallisirt aber dann weinsaurer Kalk (Erdmann).

Metaweinsaure Magnesia bleibt beim Abdampfen der Lösung als amorphe durchsichtige Masse zurück.

Metaweinsaures Natron. Das neutrale Salz ist nach Braconnot eine amorphe schleimige Masse.

Metaweinsaures Natron-Kali ist ein krystallisirbares dem Seignettesalz ähnliches Doppelsalz. *Fe.*

Weinsäureanhydrid, Unlösliche wasserfreie Weinsäure oder Weinsteinsäure, Tartrylsäureanhydrid. Das Anhydrid der Weinsäure oder Tartrylsäure. Formel: $C_8H_4O_{10}$. Von Fremy[1]) (1838) dargestellt. Dieses Anhydrid bildet sich beim vorsichtigen Erhitzen von Weinsäure. Zu seiner Darstellung werden 15 bis 20 Grm. gepulverte Weinsäure in einer Schale auf freiem Feuer so rasch erhitzt, dass die Säure nach 4 bis 5 Minuten durch den geschmolzenen Zustand in den aufgeblähten übergegangen ist, worauf sie noch einige Augenblicke im Oelbade auf 150° C. erhitzt wird; der gepulverte Rückstand wird mit Wasser abgewaschen, um alle löslichen Säuren zu entfernen, dann zwischen Papier abgepresst und im Vacuum getrocknet.

Dieses Anhydrid ist ein weisses Pulver; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; in Berührung mit Wasser geht es in der Kälte langsam, schnell beim Kochen in Tartrelsäure und Tartralsäure zuletzt in Weinsäure über.

Das Anhydrid nimmt beim Waschen mit Weingeist etwas davon auf (durch Bildung von Weinsäure-Aether?), das sich durch Erhitzen nicht ohne Zersetzung abscheiden lässt.

Das Anhydrid absorbirt Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung. Wird das mit Weingeist befeuchtete Anhydrid mit Ammoniakgas behandelt, so bildet sich unter dem Weingeist ein darin unlöslicher in Wasser löslicher Syrup; die wässerige Lösung desselben giebt mit überschüssigem Platinchlorid einen Niederschlag von Platinsalmiak; beim Kochen des Filtrats scheidet sich von Neuem Platinsalmiak ab (Laurent).

Weinsäureanhydrid giebt mit Metaweinsäure erhitzt Ditartrylsäure (S. 640); mit weinsauren Salzen erhitzt bilden sich ditartrylsaure Salze von Schiff (S. 632).

Wasserfreie Weinsäure löst sich in wasserfreier Essigsäure bei 100° C. zu einem dicken gelben Syrup, der bei 130° C. sich unter Entwickelung von Kohlensäure und Kohlenoxyd zu zersetzen anfängt (Schützenberger). *Fe.*

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVIII, p. 372; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 156.

Weinsäureanhydrid lösliches, ist wegen der nach Laurent und Gerhardt gleichen Zusammensetzung die Tartrelsäure (s. d. Bd. VIII, S. 517) genannt; dieser Körper soll aber noch durch Basen ersetzbares Hydratwasser enthalten, ist also kein Anhydrid.

Weinsaure Salze, Tartrylsaure Salze, Tartrate, *Tartrates*. Die Weinsäure $C_8H_6O_{12}$ wird jetzt als eine zweibasische Säure betrachtet $= 2HO.C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\H_2\end{matrix}\right\} O_4$. Sie bildet neutrale Salze $2RO.C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\R_2\end{matrix}\right\} O_4$ und saure Salze $RO.HO.C_8H_4O_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_4O_8\\H.R\end{matrix}\right\} O_4$. Berzelius bezeichnete die Säure $C_4H_3O_6$ als einbasisch und die neutralen Salze als $RO.C_4H_2O_5$. In einigen weinsauren Salzen kann die Säure als vierbasisch angesehen werden: $4HO.C_8H_2O_8$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\H_4\end{matrix}\right\} O_8$; sie bildet Salze $4RO.C_8H_2O_8$ oder $\left.\begin{matrix}C_8H_2O_4\\R_4\end{matrix}\right\} O_8$ (s. unten).

Die weinsauren Salze sind in Bezug auf Zusammensetzung durch Berzelius[1]), Dulk[2]), Werther[3]), Dumas und Piria[4]) u. A. untersucht; de la Provostaye[5]), Pasteur[6]), Marignac[7]) und Rammelsberg[8]) haben die Krystallform untersucht, und Biot und Pasteur besonders das optische Verhalten der Salze ermittelt.

Die weinsauren Salze werden leicht durch Sättigen der reinen Basen oder ihrer kohlensauren Salze in wässeriger Lösung mit Weinsäure erhalten; bei Gegenwart von Alkohol zersetzt die Weinsäure die kohlensauren Salze nicht, weil die Tartrate im Alkohol unlöslich sind. Die in Wasser unlöslichen weinsauren Salze lassen sich auch leicht durch doppelte Zersetzung besonders der weinsauren Alkalisalze darstellen.

Pasteur zeigte dass alle Krystalle der weinsauren Salze (mit Ausnahme des neutralen weinsauren Kalks) hemiëdrische Flächen an der rechten Seite des Krystalls zeigen, und dass sie in Lösung die Polarisationsebene des Lichts rechts ablenken. Die Alkalien (besonders Kali und Ammoniumoxyd) bilden mit Weinsäure leicht lösliche neutrale und schwerlösliche saure Salze; diese letzteren lösen sich in verdünnten Säuren nicht viel leichter als in Wasser, in Alkohol sind sie noch schwieriger löslich als in Wasser; sie lösen sich leicht beim Neutralisiren mit wässerigen Alkalien oder deren kohlensauren Salzen, indem sie neutrale Salze bilden; während umgekehrt die gelösten neutralen Alkalitartrate auf Zusatz von Säuren (Weinsäure, Essigsäure, Salzsäure u. s. w.) oder von sauren Salzen wie saurem-schwefelsauren Kali einen Niederschlag von saurem Kalitartrat (Weinstein) geben. Die

[1]) Annal. de chim. T. XCIV, p. 177; Pogg. Annal. Bd. XIX, S. 305; Bd. XXXVI, S. 4; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 303; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 350. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. LXIV, S. 180 u. 193; im Auszug Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. II, S. 39. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 383. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. V, p. 353. — [5]) Ibid. [3.] T. III, p. 129. — [6]) Ibid. T. XXIV, p. 242; Compt. rend. T. XXIX, p. 297. — [7]) Recherches sur les formes crystall. de quelq. comp. chim. Gen. 1855, p. 83. — [8]) Pogg. Annal. Bd. XCVI, S. 18.

neutralen Tartrate der Erdalkalien, der Erden und schweren Metalloxyde sind in Wasser schwer löslich, sie lösen sich aber in verdünnter Weinsäure oder Essigsäure wie in verdünnten Mineralsäuren. Die meisten weinsauren Salze lösen sich auch in wässerigen Alkalien. Die in Wasser unlöslichen weinsauren Salze bilden nämlich mit den Alkalien in Wasser lösliche Doppelsalze, die oft selbst durch überschüssiges Alkali nicht zersetzt werden, daher die Gegenwart von Weinsäure oder weinsaurem Salz die Fällung vieler Metalloxyde, Kupferoxyd, Eisenoxyd u. s. w. durch Alkalien verhindert. Dieses Verhalten ist besonders von Aubel und Ramdohr untersucht, welche nach ihrem Verhalten gegen Alkalien bei Gegenwart von Weinsäure die Metalloxyde in verschiedenen Gruppen theilen; 1. solche welche aus einer derartigen Lösung beim Kochen nicht gefällt werden: Thonerde, Beryllerde, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Chromoxyd, Platinoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd; 2. solche die aus hinreichend verdünnter alkalischer Lösung beim Kochen gefällt werden: Manganoxydul, Kadmiumoxyd, Uranoxyd, Goldoxyd (als Metallspiegel); 3. unlöslich in Kalilauge sind die weinsauren Salze von: Quecksilberoxyd und Zinnoxydul. Weinsaures Salz verhindert auch die Bildung von Berlinerblau und verzögert die Fällung von schwefelsaurem Baryt; es löst auch schwefelsaures Blei und Schwefelmangan (Spiller).

Die weinsauren Salze enthalten häufig Krystallwasser, das sie bei 100° C. verlieren; einige trockene weinsaure Salze, welche die wasserfreie Säure $C_8H_4O_{10}$ enthalten, verlieren über 200° C. noch 2 Aeq. Wasser, so dass die mit den Basen verbundene Säure dann $C_8H_2O_8$ ist, welche Säure beim Lösen in Wasser aber wieder unveränderte Weinsäure giebt (s. Weinsaures Antimonoxyd und Weinsaure Antimonoxyd-Doppelsalze etc.); wenn man demnach die krystallisirte Weinsäure als $4\,HO\,.\,C_8H_2O_8$ ansieht, so ist sie vierbasisch; die meisten Basen scheiden aber nur 2 Aeq. Wasser ab, und enthalten wenn auch bei hoher Temperatur getrocknet noch 2 Aeq. Wasser. Oder man muss annehmen, dass die Salze $n\,RO\,.\,C_8H_2O_8$ eine wasserärmere Säure Tartrelsäure oder eine ähnliche enthalten, welche aber leicht unter Aufnahme von Wasser wieder in Weinsäure übergeht.

Die weinsauren Salze schimmeln in wässeriger Lösung an der Luft leicht, besonders im unreinen Zustande. Unter Einfluss von faulendem thierischen Schleim verwandeln sich gelöste weinsaure Alkalien leicht in kohlensaures Alkali, dieselbe Umänderung erleiden sie rasch im thierischen Körper. Beim Faulen von unreinem weinsauren Kalk bildet sich Butteressigsäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 557). Beim Erhitzen an der Luft entwickeln die weinsauren Salze den Geruch nach verbranntem Zucker. Bei der trockenen Destillation geben sie ähnliche Producte wie die freie Säure, Brenzöle, Brenzsäuren, namentlich Brenzweinsäure.

Die weinsauren Alkalien reduciren Silber- Gold- und Platinsalze unter Abscheidung des Metalls, Quecksilbersalze unter Abscheidung von Quecksilberoxydulverbindungen; unter Umständen reduciren sie Kupferoxyd zu Kupferoxydul (s. S. 636).

Die weinsauren Salze haben in Zusammensetzung und Eigenschaft besonders grosse Aehnlichkeit mit den traubensauren Salzen, auch in der Krystallform, nur zeigen die Krystalle der traubensauren Salze keine hemiëdrische Flächen und sind in Lösungen optisch un-

wirksam (s. Bd. VIII, S. 986 u. Bd. IX, S. 642). Von den Salzen der übrigen organischen Säuren unterscheiden sich die weinsauren Alkalien dadurch dass die neutralen Alkalisalze sehr leicht, die sauren weinsauren Alkalien besonders von Kali und Ammoniak in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol fast unlöslich sind.

Weinsaures Aethyloxyd, Weinsäureäther, Tartervinester, ward von Thénard durch Erhitzen von 6 Thln. Weinsäure mit 7 Thln. Alkohol und 2 Thln. Schwefelsäure unrein dargestellt; rein wird die Verbindung nach Demondesir bei Einwirkung von Salzsäuregas auf eine alkoholische Lösung von Weinsäure erhalten; die Flüssigkeit wird schwach erwärmt mit überschüssigem kohlensauren Alkali behandelt, und dann mit Aether ausgezogen; beim Abdampfen des Filtrats bleibt der Weinsäureäther $2(C_4H_5O) . C_8H_4O_{10}$ als eine mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit; beim Erhitzen geht sie theilweise in Traubensäure-Aethyläther über (Pasteur); beim stärkeren Erhitzen wird sie zersetzt. Mit Ammoniak behandelt giebt der Weinsäureäther zuerst tartraminsaures Aethyloxyd (s. Bd. VIII, S. 517); bei fortgesetzter Einwirkung bildet sich Tartramid (s. Bd. VIII, S. 516).

Saures weinsaures Aethyloxyd, saurer Weinsäureäther, syn. Aetherweinsäure, s. 2. Aufl. Bd. I, S. 266.

Weinsaures Allyloxyd s. unter Allyloxydverbindungen.

Weinsaures Ammoniumoxyd. 1) Neutrales: $2 NH_4O . C_8H_4O_{10}$. Das Salz wird durch Sättigen der wässerigen Säure mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak und Abdampfen in durchsichtigen monoklinometrischen hemiëdrischen Säulen [1]) erhalten. Das Salz von 1,566 specif. Gewicht schmeckt dem Salpeter ähnlich, es löst sich leicht in Wasser; die Krystalle verwittern an der Luft unter Ammoniakverlust; beim Erhitzen werden sie zersetzt.

Aus einer Lösung von neutralem weinsauren Ammoniak krystallisirt auf Zusatz von etwas neutralem äpfelsauren Ammoniak reines weinsaures Ammoniak aber in rhombischen Krystallen, an denen die Flächen ∞P (mit den schärferen Winkeln $65^0 54'$) vorherrschen und die Flächen $P (P : \infty P = 129^0 17')$, von den 8 Flächen P sind aber nur 2 vorherrschend oder allein vorhanden. Das neutrale Ammoniumtartrat ist also dimorph (Pasteur [2]).

Das gelöste weinsaure Ammoniak polarisirt rechts; $[\alpha] = + 29^0$.

Eine Lösung von weinsaurem Ammoniak, die eine geringe Menge löslicher Eiweisskörper enthält, kann leicht in Gährung versetzt werden, wobei das Polarisationsvermögen verschwindet, während sich eine sehr geringe Menge eines Absatzes vom Ansehen des Milchsäureferments bildet (Pasteur).

2) Saures Salz: $NH_4O . HO . C_8H_4O_{10}$. Dieses Salz bildet sich leicht, wenn das neutrale Salz mit der nöthigen Menge Weinsäure versetzt wird; bei Anwendung concentrirter Lösung erstarrt die Flüssigkeit durch reichliche Abscheidung des sauren Salzes. Das saure Salz krystallisirt rhombisch nach de la Provostaye, monoklinometrisch nach

[1]) de la Provostaye, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. III, p. 136. — Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. XCVI, S. 18; Jahresber. 1855, S. 473.

[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLII, p. 421; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 474.

Pasteur; die Krystalle sind hemiëdrisch (besonders wenn die Lösung etwas saures weinsaures Natron enthält), indem die Flächen P sehr ungleichartig ausgebildet sind; sie sind leicht spaltbar parallel den Flächen ∞P und den Flächen $\infty \bar{P} \infty$. Das Salz bildet durch Fällen ein Krystallmehl, welches unter dem Mikroskop aus glänzenden verlängerten oft sechsseitigen oder schiefwinkligen Tafeln besteht. Das saure Ammoniaksalz ist wenig in kaltem, aber leicht in heissem Wasser löslich; in Alkohol ist es unlöslich.

Das saure weinsaure Ammoniak verbindet sich mit dem sauren Ammoniaksalz der optisch wirksamen Aepfelsäure; man erhält diese Verbindung wenn man 1 Thl. des weinsauren Salzes und 2 Thle. saures äpfelsaures Ammoniak in 15 Thln. heissen Wassers löst und krystallisiren lässt. Das Salz löst sich bei 15° C. in 11,8 Thln. Wasser; die Lösung wirkt polarisirend entsprechend den Bestandtheilen. Beim Umkrystallisiren wird das Salz theilweise zersetzt (Pasteur).

Weinsaures Amyloxyd. Der neutrale Amyläther ist noch nicht bekannt; der saure Amyläther ist die Amyloxydweinsäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 802).

Weinsaures Antimonoxyd. Antimonoxyd verbindet sich leicht mit Weinsäure und bildet namentlich weniger leicht zerlegbare Doppelsalze.

1) Neutrales Salz: $2\,SbO_3 . C_8H_4O_{10} + 2\,HO$ (lufttrocken). Dieses Salz wird aus einer wässerigen Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure durch Alkohol als weisser körniger Niederschlag gefällt. Das Salz ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren; es verliert bei 100° C. das Krystallwasser und ist dann $2\,SbO_3 . C_8H_4O_{10}$; dieses trockene Salz verliert dann bei 190° C. noch 2 Aeq. Wasser und ist daher $2\,SbO_3 . C_8H_2O_8$, welches Salz der wasserfreien Weinsäure (Tartrelsäure) $C_8H_4O_{10}$ entspricht, worin dann 2 Aeq. Wasser durch $2\,SbO_3$ ersetzt ist: $C_8H_2(SbO_2)_2O_{10}$. Beim Zersetzen des Salzes mit Weingeist und Schwefelwasserstoff bildet sich wieder gewöhnliche Weinsäure.

2) Saures Salz: a) $SbO_3 . 3\,HO . 2\,C_8H_4O_{10} + 5\,HO$. Wenn man eine Auflösung von Antimonoxyd in Weinsäure längere Zeit stehen lässt, so krystallisirt dieses saure Salz in grossen rhombischen Krystallen (de la Provostaye), die sich sehr leicht in Wasser lösen und an feuchter Luft schon zerfliessen. Bei 160° C. verlieren die Krystalle 12 Aeq. Wasser, so dass dann wieder ein wasserfreies Salz $SbO_3 . 2\,C_8H_2O_8$ zurückbleibt (Péligot[1]).

b) Wird die concentrirte Lösung des sauren Salzes oder überhaupt die syrupdicke Lösung von Antimonoxyd in Weinsäure mit Weingeist versetzt, so scheidet sich ein anderes Salz ab, welches bei 160° C. getrocknet $= SbO_3 . C_8H_4O_{10}$ ist; bei 210 C. soll dieses Salz noch 1 Aeq. Wasser verlieren (Péligot).

Das weinsaure Antimonoxyd ist viel beständiger als andere Antimonoxydsalze; die wässerige Lösung desselben wird durch Wasser oder Alkalien nicht zerlegt. Das weinsaure Antimonoxyd bildet mit verschiedenen Basen besonders mit den Alkalien sehr beständige Doppelsalze, von denen das weinsaure Antimonoxyd-Kali seit älteren Zeiten bekannt und als Brechweinstein (s. unten) bezeichnet ist. Diese

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XX, p. 283.

Doppelsalze mit Alkalien bilden sich leicht bei Behandlung der sauren weinsauren Alkalien mit Antimonoxyd; die unlöslichen Doppelsalze der Art werden durch doppelte Zersetzung aus den löslichen erhalten. Malaguti nimmt an, dass das Antimonoxyd mit der Weinsäure eine gepaarte einbasische Säure $HO.(SbO_3.C_8H_4O_{10})$ bilde; der Brechweinstein ist dann antimonweinsaures Kali.

Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd, Ammoniak-Brechweinstein: 1. $NH_4O.SbO_3.C_8H_4O_{10} + HO$. Das Salz wird durch Kochen von saurem weinsauren Ammoniak mit Antimonoxyd erhalten; die filtrirte Lösung giebt hinreichend concentrirt beim Verdunsten an der Luft Krystalle des Doppelsalzes. Ist die Lösung in der Hitze hinreichend concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten zu einer Gallerte, in welcher beim ruhigen Stehen sich Krystalle bilden, deren Mutterlauge beim Rühren noch feine Krystalle abscheidet (Buchner).

Der Ammoniakbrechweinstein bildet durchsichtige rhomboidale Octaëder, die parallel $0P$ spaltbar sind; sie zeigen hemiëdrische Flächen, und sind isomorph mit dem Kalibrechweinstein. Sie lösen sich in Wasser leichter als der gewöhnliche Brechweinstein; sie werden an der Luft undurchsichtig doch langsamer als dieser; sie verlieren in der Wärme auch Ammoniak; nach Berlin geht bei 70° bis 80° C. 1 Aeq. Wasser fort; bei 100° C. sollen dann noch 2 Aeq. Wasser entweichen ohne Ammoniak, so dass das trockene Salz dann $C_8H_2O_8$ enthält.

2. $NH_4O.SbO_3.C_8H_4O_{10} + 5HO$. Aus der Mutterlauge des vorstehend beschriebenen Ammoniakbrechweinsteins krystallisiren beim Stehen in einiger Zeit oft schön glänzende hemiëdrische rhomboidische Prismen ($\infty P:\infty P = 127°$) von der unter 2) angegebenen Zusammensetzung (Pasteur).

Dasselbe Salz soll sich beim raschen Abkühlen einer gesättigten Lösung pulverförmig absetzen (Berlin). Dieses Salz verwittert leichter als das vorige, und verliert bei 100° C. = 15,3 Proc. entsprechend 6 Aeq. Wasser (Berlin[1]).

Weinsaurer Antimonoxyd-Baryt, $BaO.SbO_3.C_8H_4O_{10} + 2HO$, wird durch Fällen einer Lösung von Brechweinstein mit Barytsalz erhalten. Es bildet Krystallblättchen; bei 100° C. gehen 3 Aeq. Wasser fort; bei 250° C. noch 1 Aeq., so dass das getrocknete Salz dann $BaO.SbO_3.C_8H_2O_8$ ist (Berlin).

Weinsaures Antimonoxyd-Bleioxyd: $PbO.SbO_3.C_8H_4O_{10}$. Durch Fällen kalter Lösungen von Brechweinstein und essigsaurem Blei dargestellt enthält das Salz noch 4 Aeq. Krystallwasser, die bei 100° C. fortgehen. Aus heissen Lösungen gefällt hat das lufttrockene Salz die oben angegebene Zusammensetzung; es verliert jetzt bei 100° C. nicht an Gewicht. Das trockene Salz giebt aber bei 220° C. noch 2 Aeq. oder 4,8 Proc. Wasser ab, und ist dann $PbO.SbO_3.C_8H_2O_8$.

Weinsaures Antimonoxyd-Kadmiumoxyd. $CdO.SbO_3$ $C_8H_4O_{10} + 2HO$ (lufttrocken). Dieses Salz wird durch Fällen von weinsaurem Antimonoxyd-Kali mit Kadmiumlösung als weisser Niederschlag erhalten; er verliert bei 100° C. 2 Aeq. Wasser; bei 200° C. getrocknet ist das Salz: $CdO.SbO_3.C_8H_2O_8$.

Die Flüssigkeit, aus welcher sich der neutrale Kadmium-Brech-

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 359.

weinstein abgesetzt hat, giebt beim Kochen noch weitere Niederschläge die Kadmium und Antimon enthalten aber nicht in einfachen Verhältnissen (Schiff).

Weinsaures Antimonoxyd-Kali. Das neutrale Salz, $KO.SbO_3.C_8H_4O_{10}$, ist der officinelle Brechweinstein, dessen schon Basilius Valentinus gegen Ende des 15ten Jahrhunderts erwähnt. Dieser Name ist dann auf mehrere Classen Verbindungen von analoger Zusammensetzung übertragen, und zwar

1. auf solche welche statt Kali eine andere Base enthalten wie Ammoniumoxyd, Bleioxyd, Kalk, Silberoxyd u. a. m.;

2. auf solche welche statt Antimonoxyd andere analoge Oxyde enthalten besonders arsenige Säure;

3. auf solche welche statt Weinsäure ähnliche Säuren Citronsäure u. a. m. enthalten.

Der gewöhnliche Brechweinstein das weinsaure Antimonoxyd-Kali ist früher ausführlich besprochen (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 375).

Ein saures Salz $KO.SbO_3.2(C_8H_4O_{10}) + 2HO$ saurer Brechweinstein, bildet sich leicht aus Brechweinstein und Weinsäure (siehe 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 382); ein anderes Salz $4KO.SbO_3.4(C_8H_4O_{10}) + 3HO$ ist eine Verbindung von neutralem Brechweinstein mit saurem weinsauren Kali (s. a. a. O. S. 383).

Weinsaurer Antimonoxyd-Kalk bildet sich beim Fällen von Brechweinsteinlösung mit Kalksalz.

Weinsaurer Antimonoxyd-Kalk mit salpetersaurem Kalk, $4(CaO.SbO_3.C_8H_4O_{10} + 6HO) + CaO.NO_5$, krystallisirt aus einer Lösung von Brechweinstein in überschüssigem salpetersauren Kalk in rhombischen Krystallen. Diese Verbindung löst sich in Wasser unter theilweiser Zersetzung und Abscheidung von weinsaurem Antimonoxyd-Kalk.

Weinsaures Antimonoxyd-Lithion, analog wie das Kalisalz dargestellt, giebt eine durchsichtige Gallerte, in welcher sich nach längerer Zeit kleine Säulen bilden (Buchner).

Weinsaures Antimonoxyd-Natron, $NaO.SbO_3.C_8H_4O_{10} + HO$, wird analog dem Kalibrechweinstein aus Antimonoxyd und saurem weinsauren Natron dargestellt; es bilden sich leicht rhombische Krystalle, die an der Luft Feuchtigkeit anziehen. Bei 200° C. verlieren sie 3 Aeq. Wasser.

Weinsaures Antimonoxyd-Silberoxyd, $AgO.SbO_3.C_8H_4O_{10}$, wird durch Fällen von Brechweinstein mit Silbersalz erhalten; der weisse Niederschlag hat lufttrocken die angegebene Zusammensetzung; bei 150° bis 160° C. verliert es noch 4,4 Proc. oder 2 Aeq. Wasser und ist dann also: $AgO.SbO_3.C_8H_2O_8$.

Weinsaurer Antimonoxyd-Strontian, $SrO.SbO_3.C_8H_4O_{10}$, wird durch Fällen gleicher Atome Brechweinstein und salpetersauren Strontian erhalten; der krystallinische Niederschlag wird mit heissem Wasser, worin das Salz fast unlöslich ist, ausgewaschen, dann in einer kalten wässerigen Lösung von salpetersaurem Strontian gelöst, und durch allmäliges Erhitzen dieser Lösung auf 100° C. ausgeschieden (Kessler). Oder man löst gepulverten Brechweinstein in einer überschüssigen Menge kalter Lösung von salpetersaurem Strontian und erhitzt diese Auflösung allmälig (Marignac). Das Salz krystallisirt in kleinen Säulen.

Das Salz löst sich wenig in heissem Wasser, leichter in kaltem Wasser, reichlicher noch in kaltem wässerigen salpetersauren Strontian.

Weinsaurer Antimonoxyd-Strontian mit salpetersaurem Strontian: $SrO . SbO_3 . C_8H_4O_{10} + SrO . NO_5 + 6 HO$. Dieses Doppelsalz bildet sich wenn man 1 Thl. salpetersauren Strontian mit 2 Thln. Wasser nach Zusatz von überschüssigem gepulverten weinsauren Antimonoxyd und weinsauren Strontian bei 30° bis 35° C. digerirt; aus der filtrirten Lösung scheidet sich beim freiwilligen Verdunsten das Doppelsalz in grossen Krystallen an. Aus der Lösung dieses Salzes scheidet sich beim Kochen weinsaurer Antimonoxyd-Strontian ab.

Weinsaures Antimonsäure-Kali. Antimonsäurehydrat löst sich in $1^1/_3$ Thln. in Wasser gelöstem Weinstein; beim Abdampfen bleibt eine gelbe amorphe leicht lösliche Masse.

Auch saures antimonsaures Kali giebt mit Weinstein eine dickliche Lösung, welche beim Abdampfen ein gelbliches Gummi hinterlässt.

Weinsaure-Arsenige Säure. Die arsenige Säure verhält sich der Weinsäure gegenüber ähnlich dem Antimonoxyd, sie bildet mit weinsauren Alkalien und anderen Salzen Doppelsalze, welche dem Antimon-Brechweinstein entsprechen.

Die Verbindung von Weinsäure mit arseniger Säure soll in Säulen krystallisiren (Bergmann).

Weinsäure-Arsenige Säure-Ammoniumoxyd. $NH_4O . AsO_3 . C_8H_4O_{10} + HO$. Zur Darstellung dieses Salzes wird saures weinsaures Ammoniak längere Zeit mit arseniger Säure gekocht; aus der filtrirten Flüssigkeit scheiden sich zuerst Krusten von saurem weinsauren Ammoniak; erst aus der stärk concentrirten Mutterlauge krystallisirt das Doppelsalz in grossen glasglänzenden rhombischen Krystallen, die an der Luft rasch verwittern und bei 100° C. Wasser und etwas Ammoniak verlieren (Mitscherlich, Werther, Marignac).

Weinsaures Arsenigsäure-Kali und weinsaures Arsenigsäure-Natron lassen sich in gleicher Weise wie das Ammoniaksalz darstellen; sie krystallisiren aber viel schwieriger (Mitscherlich), das Kalisalz krystallisirt in rhombischen Prismen (Marignac).

Weinsaures Arsensäure-Kali: $KO . AsO_5 . C_8H_4O_{10} + 5 HO$. Wenn 1 Thl. Arsensäure und 5 bis 6 Thle. Wasser mit etwas weniger als 1 At. saurem weinsauren Kali erhitzt wird, so scheidet sich beim Erkalten oder besser auf Zusatz von Weingeist das Doppelsalz als krystallinisches Pulver ab; es wird mit Alkohol abgewaschen und an der Luft getrocknet. Dieses Salz ist sehr leicht in Wasser löslich, aus der Lösung scheidet sich aber bald Weinstein ab; ein Ueberschuss von Arsensäure hindert diese Zersetzung. Bei 130° C. verliert das Salz 5 Aeq. Wasser, beim stärkern Erhitzen wird es zersetzt (Pelouze[1]).

Weinsaurer Baryt: $2 BaO . C_8H_4O_{10}$ (im Vacuum getrocknet). Das Salz wird durch Fällen von Weinsäure mit Barytwasser oder von weinsaurem Alkali mit Barytsalz erhalten; aus concentrirten Lösungen ist der Niederschlag dicht und krystallinisch, aus verdünnten Flüssigkeiten locker und amorph, wird aber beim Stehen dicht und krystallinisch.

Das Salz ist in Wasser wenig löslich; nach Vogel und Reischauer

[1]) Annales des chim. et phys. [3.] T. VI, p. 63; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 100.

löst sich das amorphe Salz in 83 Thln. das krystallinische in 1500 Thln. Wasser; es löst sich nicht merkbar in überschüssiger Weinsäure, leicht auf Zusatz von Mineralsäuren. Es löst sich in kalter Kalilauge zu einer in der Hitze gerinnenden Flüssigkeit. Das Barytsalz soll sich in Salmiaklösung und in überschüssigem weinsauren Kali lösen.

Weinsaures Baryt-Kali: $BaO . KO . C_8 H_4 O_{10} + 2 HO$. Beim Verdampfen von Weinsteinlösung nach Zusatz von Barytwasser scheidet dieses Doppelsalz sich als pulveriger wenig in Wasser löslicher Niederschlag ab (Dulk).

Weinsaures Baryt-Natron. Dieses Salz wird durch Fällen von Seignettesalz mit Chlorbarium erhalten; aus verdünnten Lösungen scheidet es sich erst nach längerem Stehen aber dann in Krystallnadeln ab. Es ist wenig in Wasser löslich, leichter in gelöstem weinsauren Alkali (Kaiser).

Weinsaure Beryllerde, ein leicht lösliches schwierig krystallisirendes Salz.

Weinsaures Bleioyd, $2 PbO . C_8 H_{14} O_{10}$ (lufttrocken), wird durch Fällen von salpetersaurem oder essigsaurem Blei mit freier Weinsäure erhalten (beim Fällen von weinsaurem Salz mit essigsaurem Blei würde der Niederschlag essigsaures Salz enthalten). Das weinsaure Blei ist ein weisses krystallinisches Pulver von 3,871 specif. Gew.; es löst sich kaum in Wasser, leicht auf Zusatz von Salpetersäure oder Weinsäure; diese Lösungen geben beim Abdampfen wieder reines neutrales Bleitartrat. Das Salz löst sich in wässerigen Ammoniaksalzen und in Kali- oder Natronlauge; Weingeist fällt die letzten Lösungen.

Mit Ammoniak erhitzt bildet das neutrale Bleisalz ein basisches Salz $4 PbO . C_8 H_4 O_{10}$ (Erdmann). Ein ähnliches Salz bildet sich beim längeren Kochen des neutralen Salzes mit überschüssigem essigsaurem Blei; getrocknet ist es: $4 PbO . C_8 H_2 O_8$ (Heintz). Beim Kochen des Salzes mit Wasser und Blei- oder Manganhyperoxyd bildet sich ameisensaures Blei (Persoz).

Weinsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd. Weinsaures Blei löst sich leicht in wässerigem weinsauren Ammoniak; die concentrirte Lösung gesteht zu einer steifen Gallerte (Wöhler).

Weinsaures Bleioxyd-Kali wird beim Kochen von Weinstein mit Bleioxyd als ein unlösliches Salz erhalten, das weder durch Alkalien noch durch schwefelsaure Salze zersetzt wird.

Weinsaure Borsäure. Weinsäure und Borsäure vereinigen sich leicht mit einander, indem letztere sich der ersteren gegenüber wie eine schwache Base verhält, analog etwa wie arsenige Säure. Wenn man Borsäure und Weinsäure in der Wärme zusammenreibt, so bildet sich eine weiche beim Erkalten erstarrende Masse; Weinsäure mit Borsäure gemengt zerfliesst leicht an der Luft, während jede der Säuren für sich luftbeständig ist. Borsäure löst sich daher auch leichter in wässeriger Weinsäure als in Wasser, aus dieser Lösung fällt Chlorkalium nicht die Weinsäure, und die Lösung zeigt mit Alkohol gemengt und angezündet nicht die grüne Flamme der reinen Borsäurelösung [1]).

Doch soll nach Soubeiran aus einer Lösung beider Säuren durch Krystallisation die Borsäure sich wieder abscheiden lassen.

Weinsäure und Borsäure bilden mit den Alkalien Doppelsalze,

[1]) Rose, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 166.

welche sich durch ihre leichte Löslichkeit, zum Theil durch Zerfliesslichkeit auszeichnen.

Weinsaures Borsäure-Kali, Borsäureweinstein, *Tartarus boraxatus* oder *Cremor tartari solubilis* der Franzosen, aus Weinstein und Borsäure dargestellt: $KO.BO_3.C_8H_4O_{10}$ (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 272).

Weinsaures Borsäure-Kali-Ammoniumoxyd wird durch Abdampfen einer gemischten Lösung von 2 Thln. Weinstein mit 1 Thl. borsaurem Ammoniak als saure gummiartige zerfliessliche Masse erhalten.

Weinsaures Borsäure-Kali-Natron, Boraxweinstein, *Tartarus boraxatus* oder *Cremor tartari solubilis* der deutschen Pharmakopöen, aus Borax und Weinstein dargestellt: $KO.NaO.C_8H_4O_{10} + 2(KO.BO_3.C_8H_4O_{10}) + nHO$ (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 270).

Weinsaurer Borsäure-Kalk wird durch Fällen von Boraxweinstein, der mit Ammoniak neutralisirt ist, mit Chlorcalcium erhalten.

Weinsaures Ceroxydul. Durch Fällen von Ceroxydulsalz mit weinsaurem Kali. Der weisse Niederschlag ist sehr wenig in Wasser oder wässeriger Weinsäure löslich; er löst sich leicht auf Zusatz von Alkali; die ammoniakalische Lösung giebt beim Abdampfen eine amorphe Masse.

Weinsaures Chromoxyd. Diese Base kann sich mit der Säure in verschiedenen Verhältnissen verbinden. Wird Chromoxydhydrat in wässeriger Weinsäure gelöst, so ist die Lösung bei reflectirtem Licht dunkelgrün bei durchfallendem Licht violett; beim Austrocknen hinterlässt die Lösung eine violette leicht lösliche Salzmasse $2\,Cr_2O_3 + 3\,C_8H_4O_{10} + nHO$ (Berlin); beim langsamen Verdampfen der Lösung sollen violettrothe Octaëder erhalten werden (Moser).

Wird weinsaures Chromoxyd-Bleioxyd (s. unten) in Wasser vertheilt durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so hinterlässt das grüne Filtrat beim Abdampfen $Cr_2O_3.C_8H_4O_{10}$ als grüne glasartige Masse.

Die Lösung von weinsaurem Chromoxyd wird durch Alkalien nicht gefällt; das Salz verbindet sich mit Basen zu Doppelsalzen, in denen man eine aus Chromoxyd und Weinsäure gepaarte Chromweinsäure angenommen hat, ähnlich wie bei anderen Verbindungen von Metalloxyden mit organischen Säuren (s. bei weinsaures Antimonoxyd-Kali s. S. 646, u. a. m.).

Weinsaures Chromoxyd-Ammoniumoxyd ist eine amorphe Masse (Buchner).

Weinsaures Chromoxyd-Bleioxyd wird durch Fällen von weinsaurem Chromoxyd-Kali mit Bleizuckerlösung als bläulichgrüner Niederschlag erhalten.

Weinsaures Chromoxyd-Kali: $KO.Cr_2O_3.C_8H_4O_{10} + 7\,HO$ (Malaguti). Dieses Salz wird erhalten, wenn eine heisse Lösung von saurem chromsauren Kali allmälig mit gepulverter Weinsäure versetzt wird, so lange sich noch Kohlensäure entwickelt (bei Zusatz von mehr Weinsäure würde sich Weinstein abscheiden); die dunkelgrüne Lösung hinterlässt beim Verdampfen das Doppelsalz als schwarzgrüne glasartige Masse, welche sich leicht in Wasser löst, durch Weingeist aber wieder daraus gefällt wird (Berlin). Dieses Salz zeigt auf glühende Kohlen geworfen nicht den Caramelgeruch wie sonst die weinsauren Salze ihn zeigen, während das aus Chromoxydhydrat und Weinstein erhaltene Salz beim Verbrennen den Caramelgeruch zeigt (Malaguti).

Wenn die Lösung des aus doppelt-chromsaurem Kali und Weinsäure erhaltenen Salzes mit einer concentrirten Lösung von neutralem weinsauren Kali gemischt wird, so scheidet sich ein Salz in dunkelgrünen Krystallkörnern ab, welches auf 1 At. KO 3 At. Cr_2O_3 enthält (Berlin).

Weinsaures Eisenoxyd bildet sich beim Lösen von frischgefälltem Eisenoxydhydrat in wässeriger Weinsäure bei höchstens 25° C. Getrocknetes Eisenoxydhydrat löst sich fast gar nicht in der Säure; beim stärkeren Erhitzen wird das Eisenoxyd unter Kohlensäureentwickelung zu Oxydul reducirt und die Weinsäure zersetzt.

Durch Abdampfen der Lösung des Oxydhydrats unter 50° C. wird weinsaures Eisenoxyd $2Fe_2O_3 . 3C_8H_4O_{10} + nHO$ als amorphes schmutziggelbes Pulver erhalten. Die Lösung dieses Salzes wird durch Kochen zersetzt, indem sich ein basisches Salz abscheidet und theilweise Reduction stattfindet. Beim Digeriren von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit wässeriger Weinsäure scheidet sich aus der braungrünen Lösung ein grüngelbes Pulver $8 Fe_2O_3 . 9 C_8H_4O_{10}$, wahrscheinlich der Hauptmasse nach $Fe_2O_3 . C_8H_4O_{10}$; es ist getrocknet gelb, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser.

Das gelöste weinsaure Eisenoxyd wird nicht durch Alkalien gefällt; wird die mit Kali versetzte Lösung mit Weingeist gemischt, so scheidet sich über einem weinrothen Syrup eine hellere Flüssigkeit ab. Schwefelammonium zersetzt das weinsaure Eisen. Das Salz wird in der Wärme bei Einwirkung von Wasser und Licht leicht zu Oxydulsalz reducirt.

Das weinsaure Eisenoxyd bildet mit den Alkalien lösliche Doppelsalze, welche leicht löslich und beständiger sind als das reine Eisensalz. Diese Doppelsalze werden in dünnen durchsichtigen glänzenden Schüppchen, die das Ansehen von Krystallblättchen haben, dadurch erhalten, dass die möglichst concentrirte Lösung dünn auf Glasplatten ausgegossen und hier ausgetrocknet wird; nach dem Trocknen lösen sich die Salze in glänzenden Schüppchen ab.

Weinsaures Eisenoxyd-Ammoniumoxyd: $NH_4O . Fe_2O_3 . C_8H_4O_{10} + 4HO$ (oder 5 HO). Durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat in saurem weinsauren Ammoniak wird eine dunkelbraune Lösung erhalten, welche beim Abdampfen im Wasserbade zu glänzenden dunkelbraunen mit granatrother Farbe durchscheinenden Schuppen eintrocknet, oder eine körnige Masse giebt. Das Salz löst sich in etwas mehr als 1 Thl. Wasser; die wässerige Lösung wird durch Kochen nicht zersetzt; Weingeist fällt aus der Lösung wieder das Doppelsalz (Procter).

Weinsaures Eisenoxyd-Kali: $KO . Fe_2O_3 . C_8H_4O_{10}$ (bei 100° C. getrocknet). Wird Weinstein mit Wasser und feuchtem Eisenoxydhydrat bei 50° bis 60° C. unter öfterem Umschütteln 24 bis 36 Stunden digerirt, so giebt das Filtrat beim Verdunsten in gelinder Wärme glänzend schwarze bei durchfallendem Licht rothe Schuppen. Das Salz ist in Wasser löslich. Es zersetzt sich schon beim Kochen mit Wasser (unter Abscheidung von weissem Eisenoxydulsalz), sowie im trockenen Zustande unter 150° C., wobei sich Kohlensäure entwickelt, worauf die Masse theilweise in Wasser unlöslich ist.

Das gelöste weinsaure Eisenoxyd-Kali giebt auf Zusatz von Säuren einen Niederschlag, der sich in überschüssigen Säuren löst.

Dieses Doppelsalz bildet neben mehr oder weniger Eisenoxydulsalz einen Bestandtheil des sogenannten Eisenweinsteins oder der Stahlkugeln (s. Bd. VIII, S. 181).

Weinsaures Eisenoxydul. Wässerige Weinsäure löst Eisen unter Entwickelung von Wasserstoff und scheidet weisses weinsaures Eisenoxydul ab. Auch bei längerer Einwirkung von wässeriger überschüssiger Weinsäure auf Eisenoxydhydrat bildet sich weinsaures Eisenoxydul. Aus einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol fällt freie Weinsäure weisses krystallinisches Eisenoxydultartrat. Beim Fällen von Eisenoxydulsalz mit weinsaurem Alkali wird ein gelblicher Niederschlag erhalten.

Das weinsaure Eisenoxydul schmeckt eisenhaft, es ist in kaltem und selbst in kochendem Wasser wenig löslich; es oxydirt sich langsam an der Luft.

Wird Eisen bei Abschluss der Luft mit Wasser und Weinstein digerirt, so bildet sich ein in grünlichweissen Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von herbem Geschmack, welches wenig in Wasser löslich ist; die wässerige Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Dieses Salz ist ein Bestandtheil des mit überschüssigem Eisen dargestellten Stahlweinsteins (s. Bd. VIII, S. 181).

Mit Weinsäure versetzte Eisenvitriollösung giebt mit Ammoniak eine dunkelgrüne Lösung und wird nicht durch reine oder kohlensaure Alkalien gefällt.

Weinsaures Kadmiumoxyd krystallisirt in wollig anzufühlenden kaum in Wasser löslichen Nadeln. Nach John bildet Kadmium ein in Wasser nicht lösliches basisches Salz, ein neutrales Salz das in harten Körnern krystallisirt und schwierig in Wasser löslich, in Weingeist unlöslich ist; und ein in Wasser und Weingeist lösliches in strahligen Massen krystallisirendes saures Salz.

Weinsaures Kali. Neutrales Salz, neutraler Weinstein, *Tartarus tartarisatus*, *Sal vegetabile*. Das neutrale Kalitartrat ist seit dem 16. Jahrhundert bekannt, es ward früher als *Samech Paracelsi* bezeichnet; nachher wegen seiner Bereitung aus Weinstein (Tartarus) und kohlensaurem Kali oder Weinsteinsalz (*Sal tartari*) als *Tartarus tartarisatus* genannt. Erst um 1770 ergaben die Untersuchungen von Marggraf und von Rouelle seine Bestandtheile (Kopp, Geschichte der Chemie). Seine Formel ist: $2KO.C_8H_4O_{10} + HO$. Dieses Salz wird erhalten durch Sättigen von Weinstein mit kohlensaurem Kali und Abdampfen der klaren nach längerem Stehen kalkfreien Lösung zur Trockne. Das neutrale weinsaure Kali bildet sich auch, wenn Weinstein mit Kalk oder kohlensaurem Kalk gesättigt wird, wie das bei der Fabrikation von Weinsäure aus Weinstein der Fall ist (s. S. 628). Beim langsamen Verdunsten seiner Lösung krystallisirt das neutrale weinsaure Kali in kurzen monoklinometrischen Prismen nach Provostaye und Marignac, in geraden rhombischen Krystallen nach Rammelsberg und nach Schabus; die Krystalle zeigen wenig glänzende Flächen, P ist meistens hemiëdrisch. Das Salz schmeckt bitterlich salzig, sein specif. Gewicht ist 1,94 bis 1,97. Das Salz ist leicht löslich bei 2°C. in 0,75, bei 14° in 0,66, bei 23° in 0,63, und bei 64° in 0,47 Wasser. Es zerfliesst an der Luft, ist aber wenig selbst in kochendem Alkohol löslich (in 240 Thln. nach Wenzel).

Das trockene Salz verliert das Krystallwasser erst vollständig bei

180° C.; über 200° C. wird es schon zersetzt; beim Glühen giebt es Brenzsäure, kohlensaures Kali und Kohle. Alle Säuren (auch Brom, s. S. 634) fällen aus der Lösung dieses Salzes Weinstein; Liebig hat daher vorgeschlagen, dieses Salz zum Entsäuern von Wein, der freie Weinsäure enthält, zu benutzen.

2. Saures Salz, Weinstein, Weinsteinrahm, *Crystalli tartari*, *Cremor tartari*: $KO.HO.C_8H_4O_{10}$. Dieses Salz bildet sich beim Versetzen von Weinsteinsäure mit etwas Kali, oder beim Fällen von neutralem weinsauren Kali mit Weinsäure oder einer anderen Säure, es findet sich in den Weintrauben und anderen Theilen des Weinstocks, und setzt sich aus dem Wein als Weinstein mit mehr oder weniger anderen Stoffen gemengt ab (s. Weinstein).

Weinsaures Kali-Ammoniumoxyd: $NH_4O.KO.C_8H_4O_{10}$. Dieses Salz wurde als auflöslicher Weinstein, *Tartarus solubilis ammoniacalis*, *Tartarus ammoniatus* früher bezeichnet; es wird durch Lösen von Weinstein in reinem oder kohlensaurem Ammoniak erhalten; man dampft die klare Lösung nach Absetzen eines etwaigen Kalkgehalts aus dem Weinstein ab, vermischt die concentrirte Lösung mit Ammoniak zur alkalischen Reaction und lässt erkalten. Das Salz krystallisirt in mononklinometrischen Krystallen, sie schmecken kühlend und stechend und lösen sich leicht in Wasser. Die Krystalle werden an der Luft unter Ammoniakverlust undurchsichtig, bei 150° C. verlieren sie Ammoniak, Weinstein zurücklassend. Nach Rammelsberg[1]) sind die Krystalle, welche aus der mit Ammoniak neutralisirten Lösung von Weinstein krystallisiren, Mischungen von neutralem Kalisalz. $2KO.C_8H_4O_{10} + HO$ mit dem isomorphen Ammoniumsalz $2NH_4O.C_8H_4O_{10} + HO$ in wechselnden Verhältnissen. Dulk erhielt ein Salz $(2KO.C_8H_4O_{10} + HO) + (2NH_4O.C_8H_4O_{10} + HO)$; Rammelsberg erhielt $2(2KO.C_8H_4O_{10}.HO) + 3(2NH_4O.C_8H_4O_{10}.HO)$.

Weinsaurer Kalk. 1. Neutrales Salz: $2CaO.C_8H_4O_{10} + 8HO$. Dieses Salz findet sich in manchen Pflanzensäften besonders im Traubensaft; es scheidet sich daher mit dem Weinstein der Hefe u. s. w. ab; diese Niederschläge enthalten immer weinsauren Kalk, zuweilen in deutlich erkennbaren und von dem Weinstein unterscheidbaren Krystallen (s. unten). Das Salz wird bei Abscheidung der Weinsäure aus Weinstein dargestellt durch Neutralisiren des Weinsteins mit Kalk oder kohlensaurem Kalk (s. S. 628). Es bildet sich beim Fällen von Weinsäure mit Kalkwasser, oder von gelöstem weinsauren Salz mit Chlorcalcium. Aus nicht zu verdünnten Lösungen fällt das Salz sogleich als flockiger Niederschlag, der bald krystallinisch wird; in verdünnten Lösungen entsteht erst allmälig ein Niederschlag, und dieser ist sogleich krystallinisch. Wird Weinsäure mit Kalkwasser versetzt, so löst sich der flockige Niederschlag auf Zusatz von Weinsäure leicht auf; beim Stehen scheidet sich aber doch bald neutrales Salz krystallinisch ab. Concentrirte Lösung von weinsaurem Kali giebt mit wenig Chlorcalcium einen Niederschlag, der sich beim Schütteln wieder löst.

Der weinsaure Kalk bildet kleine glänzende harte Krystalle, nach Pasteur gerade rhombische Säulen durch Octaëderflächen begrenzt, keine Hemiëdrien zeigend.

Das Salz löst sich in 1995 Thln. Wasser von 8° C., 906 Thln. von 80° C.

[1]) Poggend. Annal. Bd. XCVI, S. 28; Pharm. Centralbl. 1855, S. 688.

und 600 Thln. kochendem Wasser (Osann); in 1210 Thln. kaltem und 350 Thln. kochendem Wasser (Casselmann); in 6265 Thln. Wasser von 15° C. oder 352 Thln. siedendem Wasser; es ist unslöslich in Weingeist, löst sich aber leicht in verdünnten Säuren, auch in Essigsäure und Weinsäure und auch in Weinsteinlösung; es setzt sich daher aus dem Wein nach Abscheidung des Weinsteins und oft auf diesem in klaren durchsichtigen Krystallen ab. Es löst sich auch in Ammoniaksalzen, besonders in Salmiak aber nur wenn es flockig ist, und es scheidet sich dann nach kurzer Zeit krystallinisch ab. Es löst sich leicht in saurer weinsaurer Alkalilösung und in concentrirtem wässerigen weinsauren Alkali, aus welcher letzteren Lösung es sich beim Verdünnen mit Wasser sowie beim Abdampfen und Wiederlösen grösstentheils abscheidet. Das Salz löst sich reichlich in kalter Kalilauge.

Der weinsaure Kalk verliert in der Wärme sein Krystallwasser. Weinsaurer Kalk mit Ammoniak und salpetersaurem Silber versetzt, scheidet aus letzterem das Silber ab als einen die Glaswandungen überziehenden spiegelnden Ueberzug (Casselmann).

2. Saures Salz: $CaO.HO.C_8H_4O_{10}$. Dieses Salz ist nach John in den Früchten von *Rhus typhinum* enthalten. Es bildet sich beim Abdampfen einer Lösung von weinsaurem Kalk in Weinsäure, und krystallisirt in durchsichtigen rhombischen Octaëdern (Winkel der scharfen Endkanten des Octaëders 82° 50′; der stumpfen Endkanten ungefähr 153°). Das Salz löst sich in 140 Thln. Wasser von 16° C., leichter beim Sieden; die Lösung reagirt sauer und wird durch kohlensaure Alkalien, Kalkwasser und Bleizucker gefällt, nicht durch Ammoniak, salpetersauren Baryt oder Silbersalz.

Weinsaures Kalk-Kali. 1. Weinsaurer Kalk löst sich in kalter wässeriger Kalilauge zu einer dünnflüssigen ätzenden Lauge; wird diese nicht zu concentrirte Lösung erhitzt, so gesteht sie kleisterartig, wie es scheint indem sich basisch-weinsaurer Kalk ($3CaO.C_8H_4O_{10}$) abscheidet, während weinsaures Kali in Lösung bleibt; beim Erkalten wird die Flüssigkeit wieder klar.

Die alkalische Lösung des weinsauren Kalks wird beim Verdünnen mit Wasser zersetzt; kohlensaures Alkali fällt in der Hitze allen Kalk.

2. Eine concentrirte Lösung von neutralem weinsauren Kali löst beim Erhitzen mit überschüssigem weinsauren Kalk diesen reichlich auf; wird die Lösung bis zur Syrupsdicke abgedampft, so erstarrt sie beim Erkalten zu einer aus Nadeln bestehenden Masse, vollständig zur Trockne verdampft giebt sie eine amorphe Masse, die sich in kochendem Wasser löst, aber durch hinreichend kaltes Wasser zersetzt wird unter Abscheidung von weinsaurem Kalk.

3. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Weinstein mit Kalkwasser krystallisirt ein Salz, welches gleiche Aequivalente Kalk und Kali enthält.

Weinsaures Kobaltoxydul ist ein rothes krystallisirbares Salz.

Mit Weinsäure versetzte Kobaltoxydulsalze werden nicht durch reine und kohlensaure Alkalien gefällt; es bildet sich ein Doppelsalz, welches in grossen rhomboidalen Krystallen krystallisirt.

Weinsaures Kupferoxyd. 1. Neutrales Salz: $2CuO.C_8H_4O_{10} + 6HO$. Beim Sättigen von Weinsäure mit kohlensaurem Kupfer,

durch Fällen von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupfer mit saurem oder neutralem weinsauren Alkali, oder beim Fällen von essigsaurem Kupfer mit freier Weinsäure scheidet sich das weinsaure Kupfer als bläulichweisses oder hellgrünliches aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Pulver ab; es löst sich in 1715 Thln. kaltem und 310 Thln. kochendem Wasser (Werther); erst in mehr als 1000 Thln. kochendem Wasser ist es löslich (Trommsdorff); es löst sich in wässerigen Mineralsäuren, nicht in Weinsäure. Bei 100° C. getrocknet verliert das Salz alles Wasser und wird grünweiss.

Weinsaures Kupferoxyd-Kali. Beim Kochen von kohlensaurem Kupfer mit saurem weinsauren Kali bildet sich ein in blauen Krystallen krystallisirendes Doppelsalz, das sich mit dunkelblauer Farbe in Wasser löst. Eine solche Lösung bildet sich auch, wenn weinsaures Kupfer (oder ein Gemenge eines Kupfersalzes mit Weinsäure) mit Kalilauge oder gelöstem kohlensauren Kali übergossen wird. Die dunkelblaue wässerige Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali scheidet beim Erhitzen oder Abdampfen Kupferoxydul oder Kupferoxydulhydrat nach Trommsdorff u. A. auch metallisches Kupfer ab. Bei Gegenwart von hinreichend freiem Alkali findet die Zersetzung nicht statt (s. S. 636).

Bei Anwendung von unreinem weinsauren Kali, das Kalksalz enthält, wird die alkalische Kupferlösung viel leichter für sich reducirt als bei Anwendung von kalkfreiem krystallisirten weinsauren Kali.

Aus der wässerigen Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali scheidet sich auf Zusatz von Weingeist nach Planche ein krystallinisches Doppelsalz, nach Werther eine dunkelblaue ölige Schicht ab.

Die Bildung dieses Doppelsalzes ist die Ursache, dass Gegenwart von Weinsäure die Fällung der Kupfersalze verhindert.

Weinsaures Kupferoxyd-Natron: $3CuO.NaO.C_8H_4O_{10} + 7HO$. Kupferoxydsalze verhalten sich gegen Weinsäure bei Gegenwart von Natron gerade so wie bei Gegenwart von Kali. Weinsaures Kupferoxyd löst sich in wässerigem kohlensauren Natron schon in der Kälte, beim Kochen unter Entwickelung von Kohlensäure; die blaue Lösung giebt beim Abdampfen zuletzt im Vacuum blaue tafelförmige Krystalle, die sich in Wasser lösen und durch Weingeist aus dieser Lösung wieder gefällt werden. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich beim Kochen etwas Kupferoxydul ab.

Weinsaures Lanthanoxyd ist in Ammoniak löslich.

Weinsaures Lithion. 1. Neutrales Salz, $2LiO.C_8H_4O_{10}$, bleibt beim Abdampfen der Lösung als ein weisses nicht krystallinisches Salz, ist nicht zerfliesslich, in Wasser leicht löslich, und dann auswitternd.

2. Saures Salz, $LiO.HO.C_8H_4O_{10} + 2HO$, bildet weisse (rhombische nach Schabus) kleine glänzende Krystalle; sie sind leicht löslich.

Weinsaures Lithion-Kali, $KO.LiO.C_8H_4O_{10} + 2HO$, wird durch Sättigen von Weinstein mit kohlensaurem Lithion erhalten; es krystallisirt in rhombischen Säulen (Zepharovich) und ist leicht löslich.

Weinsaures Lithion-Natron, $LiO.NaO.C_8H_4O_{10} + 4HO$, wird durch Sättigen von saurem weinsauren Natron mit kohlensaurem Lithion dargestellt. Das Salz krystallisirt in langen rectangulären Säulen, die oberflächlich verwittern und sich leicht in Wasser lösen.

Weinsaure Magnesia. 1. Neutrales Salz: $2MgO.C_8H_4O_{10} + 8HO$. Beim Verdampfen einer verdünnetn wässerigen Lösung von Magnesia in Weinsäure scheidet sich das Salz als eine Krystallrinde von wenig Geschmack ab; es löst sich in 122 Thln. Wasser von 16° C.; leichter bei Gegenwart von Salmiak. Beim Glühen des Salzes soll der Rückstand pyrophorisch sein.

Die neutrale weinsaure Magnesia bildet mit den weinsauren Alkalien leicht lösliche Doppelsalze, aus welchen überschüssiges Ammoniak eine schwerlösliche basisch-weinsaure Magnesia $4MgO.C_8H_4O_{10} + 4HO$ als weisses sandiges Pulver niederschlägt, das über 100° C. Wasser verliert. Dieses basische Salz löst sich bei mittlerer Temperatur in 4100 Thln. reinem Wasser; ein Zusatz von Ammoniak verändert die Löslichkeit nicht; bei Gegenwart von Ammoniaksalz ist es aber viel leichter löslich. Bei der Trennung der Phosphorsäure von Thonerde oder Eisenoxyd durch Fällung mittelst Magnesiasalz aus einer mit Weinsäure versetzten Lösung (s. Bd. VI, S. 435) muss daher hinreichend Ammoniak zugesetzt werden (Mayer[1]).

2. Saures Salz, $MgO.HO.C_8H_4O_{10}$, krystallisirt beim Verdampfen seiner Lösung in durchsichtigen kurzen sechsseitigen Säulen, die sich in 52 Thln. Wasser von 16° C. lösen.

Weinsaures Magnesia-Kali: $MgO.KO.C_8H_4O_{10} + 8HO$. Durch Erhitzen von Weinstein mit Wasser und kohlensaurer Magnesia und Abdampfen des Filtrats krystallisirt das Doppelsalz. Die Mutterlauge giebt beim Abdampfen ein gummiartiges Salz.

Weinsaures Magnesia-Natron, $MgO.NaO.C_8H_4O_{10} + 10HO$, krystallisirt beim Verdampfen eines Gemenges von Seignettesalz und Chlormagnesium in monoklinometrischen Säulen, die an der Luft verwittern.

Weinsaures Manganoxyd. Manganoxyd und Manganhyperoxyd giebt mit wässeriger Weinsäure eine braune Lösung, welche durch Alkalien nicht gefällt wird, und beim Kochen unter Entwickelung von Kohlensäure und Bildung von Manganoxydulsalz zersetzt wird.

Weinsaures Manganoxydul. Aus einem heissen Gemenge von gelöstem Manganchlorür und neutralem weinsauren Kali fällt zuerst Weinstein nieder, beim Erkalten des Filtrats setzen sich kleine farblose Krystalle von neutralem weinsauren Manganoxydul ab; dieses Salz giebt mit kochendem Wasser behandelt ein lösliches saures Salz und ein unlösliches basisches Salz.

Weinsaures Manganoxydul-Kali. Manganoxydulsalze werden nach Zusatz von Weinsäure nicht durch reine oder kohlensaure Alkalien gefällt.

Die Lösung von kohlensaurem Manganoxydul in Weinstein enthält ein schwierig (nach Schabus in dünnen rhombischen Blättchen oder Nadeln) krystallirbares und sehr leicht lösliches Doppelsalz.

Weinsaures Methyloxyd. 1. Neutrales, $2C_2H_3O.C_8H_4O_{10}$, wird wie das weinsaure Aethyl (s. S. 644) dargestellt.

2. Saures, $HO.C_2H_3O.C_8H_4O_{10}$, ist die Methyloxydweinsäure (s. Bd. V, S. 270).

Weinsaures Molybdänoxyd. Die wässerige Lösung von Molybdänoxyd in Weinsäure trocknet zu einer gummiartigen blassrothen

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 164; Chem. Centralbl. 1857, S. 747.

Masse ein, die sich leicht grün und blau färbt. Die wässerige Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt, sondern dunkelroth gefärbt; an der Luft wird die Lösung wieder farblos.

Weinsaures Molybdänoxyd-Kali. Wird Weinstein mit Wasser und Molybdänoxydhydrat digerirt, so bleibt ein braunes pulveriges Salz, das sich schwer in Wasser, leicht in wässerigen Alkalien löst, während das Filtrat beim Abdampfen eine gelbe leicht in Wasser lösliche Masse giebt.

Weinsaures Molybdänoxydul-Kali. Wird Weinstein mit wässeriger Lösung von Molybdänsäure und Zink versetzt, so bildet sich zuerst Molybdänoxyd, bei Zusatz von Salzsäure scheidet sich aber ein Molybdänoxyduldoppelsalz als schwarzer pulveriger Niederschlag ab. Dieses Salz löst sich schwierig in Wasser, leicht in wässerigem Ammoniak; die Lösung ist purpurfarben.

Weinsaure Molybdänsäure ist eine farblose Lösung, die beim Abdampfen eine amorphe blaue in Wasser und Weingeist lösliche Masse zurücklässt.

Weinsaures Molybdänsäure-Kali. Weinstein löst beim Sieden mit Wasser selbst die geglühte Molybdänsäure; die Lösung giebt beim Abdampfen ein amorphes Salz.

Weinsaures Natron. 1. Neutrales Salz, $2NaO.C_8H_4O_{10} + 4HO$, bildet sich beim Neutralisiren der Säuren mit Natron, oder beim Kochen von 3 Thln. weinsaurem Kalk mit 2 Thln. kohlensaurem Natron in Wasser. Das Salz krystallisirt in rhombischen Säulen mit den vorherrschenden Flächen ∞P und $\bar{P}\infty$; beim raschen Krystallisiren bilden sich büschelförmig vereinigte Krystallnadeln. Sie lösen sich in 3,5 Thln. Wasser von 6° C., in 2,3 Thln. von 24° C., in 1,5 Thln. von 42° C. (Osann), in 5 Thln. (Bucholz) in 2 Thln. kaltem Wasser (Herzog), in jeder Menge siedendem Wasser, nicht in absolutem Alkohol. Das Salz schmilzt beim raschen Erhitzen in seinem Krystallwasser; bei 200° C. verliert es dasselbe vollständig.

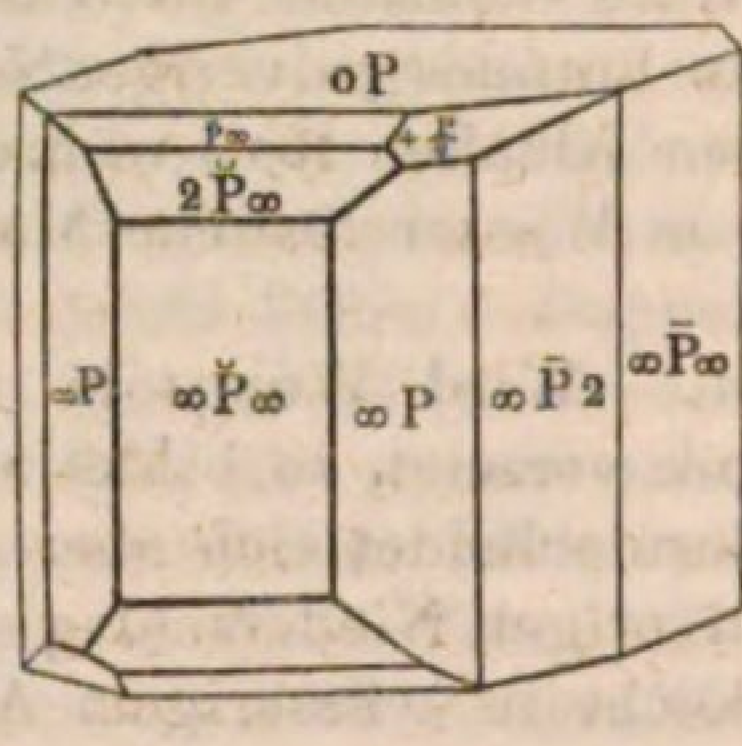
2. Saures Salz: $NaO.HO.C_8H_4O_{10} + 2HO$. Dieses Salz bildet durchsichtige rhombische Säulen; das Salz schmeckt sehr sauer, es löst sich in 9 Thln. kaltem (12 Thln. Vogel) und 1,8 Thln. kochendem Wasser (Bucholz); es ist unlöslich in absolutem Alkohol.

Dieses Bitartrat giebt selten gut ausgebildete Krystalle; lässt man einen Tropfen einer heissen Lösung unter dem Mikroskop krystallisiren, so sieht man sich kleine regelmässige Krystalle bilden, rhombische Säulen ∞P an den Enden durch die hemiëdrischen Flächen $\frac{P}{2}$ zugespitzt.

Weinsaures Natron-Ammoniumoxyd: $NaO.NH_4O.C_8H_4O_{10} + 8HO$ (Mitscherlich). Dieses Salz wird leicht durch Sättigen von saurem weinsauren Ammoniak mit kohlensaurem Natron erhalten; es bildet sich auch beim Krystallisiren des gelösten traubensauren Salzes (s. B. VIII, S. 984 u. 992). Das Natron-Ammoniaksalz bildet leicht grosse regelmässige rhombische Krystalle, die isomorph sind mit dem Natron-Kalisalz (s. unten); die Krystalle haben ein specif. Gewicht von 1,576 (wie das linksweinsaure Doppelsalz), ihr Drehungsvermögen ist $[\alpha] = +26,0^0$; ihr Brechungscoëfficient ist 1,495 (Pasteur). Sie lösen sich bei 0° in 3,71 Thln. Wasser (wie das linksweinsaure Doppelsalz).

Weinsaures Natron-Kali, Seignettesalz, *Sal polychrestum Seignette*: $NaO.KO.C_8H_4O_{10} + 8HO$. Dieses Salz krystallisirt leicht in grossen regelmässigen Krystallen, welche die hemiëdrischen Flächen $+\frac{P}{2}$ zeigen (Pasteur); ihr specif. Gewicht = 1,767 (vergl. Traubensaures Natron-Kali Bd. VIII, S. 993). Die Darstellung und Eigenschaften des weinsauren Natron-Kali sind früher (s. Seignettesalz Bd. VI, S. 782) ausführlich beschrieben.

Fig. 84.



Weinsaures Nickeloxydul. Durch Erhitzen von wässeriger Weinsäure mit dem Carbonat oder Hydrat von Nickeloxydul bildet sich diese Verbindung als zeisiggrünes Krystallpulver, das in kaltem wie in heissem Wasser fast ganz unlöslich ist; es löst sich aber bei Zusatz von Säuren auch von Weinsäure.

Weinsaures Nickeloxydul löst sich leicht in kaustischem oder kohlensaurem fixen Alkali zu einer schön grünen Flüssigkeit, die beim Kochen oder beim Abdampfen einen unlöslichen gallertartigen Rückstand giebt.

Nickeloxydulsalze werden nach Zusatz von Weinsäure durch reine oder kohlensaure Alkalien nicht gefällt.

Beim Erwärmen von kohlensaurem Nickel mit Weinstein bildet sich unter Entweichen von Kohlensäure eine süss schmeckende grüne Lösung, welche beim Sieden unter Abscheidung einer gallertartigen Masse zersetzt wird; unter 60° C. verdampft giebt sie eine leichtlösliche nicht krystallisirbare amorphe grüne Masse (Wöhler). Verdampft man die Lösung über Schwefelsäure im Vacuum, so bildet sich ein Doppelsalz als apfelgrünes an der Luft verwitterndes Krystallpulver, welches sich in Wasser vollständig löst, und bei 110° C. getrocknet $= NiO.KO.C_8H_4O_{10}$ ist (Fabian[1]).

Weinsaures Palladiumoxydul wird durch Fällen von salpetersaurem Palladiumoxydul mit neutralem weinsauren Alkali erhalten.

Weinsaures Quecksilberchlorid-Kali: $2(KO.HO.C_8H_4O_{10}).HgCl + 6HO$. Die beim Kochen von Weinstein mit Wasser und weissem Präcipitat (Mercurammoniumchlorid) erhaltene Flüssigkeit giebt beim Abdampfen Quecksilber enthaltende nicht näher untersuchte Krystalle; die Mutterlauge hiervon giebt beim Verdampfen ein in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz von Weinstein mit Quecksilberchlorid (Kosmann[2]).

Weinsaures Quecksilberoxyd: $2HgO.C_8H_4O_{10} + 2HO$ (bei 100° C. getrocknet). Dieses Salz bildet sich beim Digeriren von Quecksilberoxyd mit wässeriger Weinsäure oder durch Fällen von salpetersaurem oder essigsaurem Quecksilberoxyd mit Weinsäure oder weinsaurem Alkali. Das weinsaure Quecksilberoxyd bildet ein weisses leichtes Pulver; es löst sich auch beim Sieden nicht in Wasser, Weingeist oder Aether; es löst sich leicht in verdünnten Säuren auch in Wein-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 248.
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVII, p. 245.

säure, sowie in Wasser welches Salmiak und Kochsalz gelöst enthält. Das Salz schwärzt sich nicht am Licht; beim Erhitzen wird es leicht zersetzt.

Weinsaures Quecksilberoxyd-Ammoniumoxyd. Wird weinsaures Quecksilberoxyd mit wässerigem Ammoniak digerirt, so bildet sich ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen für sich oder mit Kalilauge Ammoniak entwickelt; es ist unlöslich in Wasser und in Aether, löst sich aber etwas in Alkohol, leicht in Salzsäure und auch in erhitzter Salpetersäure (Harff). Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist nicht näher bekannt; es enthält wohl Mercurammonium und ist vielleicht identisch mit dem Körper, welcher durch Erhitzen von überschüssigem Quecksilberoxyd mit neutralem weinsauren Ammoniak erhalten wird, es entwickelt sich hier Ammoniak und es scheidet sich ein weisser Körper ab; das Filtrat giebt beim Abdampfen nadelförmige Krystalle und bei Zusatz von Wasser einen weissen Niederschlag $= 2(NHg_3 HO) . C_8H_4O_{10} + 6HO$.

Durch Erhitzen von Quecksilberoxyd in wässerigem sauren weinsauren Ammoniak oder durch Erhitzen von weinsaurem Quecksilberoxyd mit gelöstem neutralen weinsauren Ammoniak bildet sich ein Doppelsalz, welches beim Erkalten in durchsichtigen vierseitigen Prismen krystallisirt und sich leicht in kaltem oder heissem Wasser, nicht in Weingeist oder Aether löst.

Weinsaures Quecksilberoxyd-Kali. Die beim Kochen von weinsaurem Quecksilberoxyd mit neutralem weinsauren Kali oder von Weinstein mit Quecksilberoxyd und Wasser erhaltene Lösung giebt beim Abdampfen ein Doppelsalz in kleinen durchsichtigen glänzenden Säulen, die sauer reagiren, sich kaum in kaltem leichter in heissem Wasser lösen, sowie in verdünnten Säuren und in weinsaurem Alkali löslich sind, aber nicht in Weingeist und Aether.

Weinsaures Quecksilberoxydul: $2Hg_2O . C_8H_4O_{10} + 2HO$. Dieses Salz wird dargestellt durch gelindes Erwärmen von 1 Thl. Quecksilberoxydul mit 2 Thln. in Wasser gelöster Weinsäure, oder durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Weinsäure oder weinsaurem Kali und Trocknen des ausgewaschenen Niederschlags im Dunkeln.

Das weinsaure Quecksilberoxydul bildet weisse glänzende Nadeln oder Schuppen oder ein Krystallpulver. Es löst sich nicht in Wasser, Weingeist oder Aether, leicht in verdünnten Mineralsäuren, am Licht färbt es sich zuerst gelb, zuletzt schwarz; beim Erhitzen wird es zersezt.

Wird weinsaures Quecksilberoxydul mit Ammoniak gelöst, so giebt das Filtrat beim Abdampfen einen weissen Rückstand, der Ammoniak enthält, in kaltem oder heissem Wasser unlöslich ist, sich aber in kaustischem oder weinsaurem Ammoniak und in verdünnten Säuren löst.

Wird weinsaures Quecksilberoxydul in Wasser vertheilt mit Ammoniak behandelt, so bildet sich ein geschmackloses Pulver, das mit Kali Ammoniak entwickelt, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslich ist.

Weinsaures Quecksilberoxydul-Kali bildet sich beim Kochen von 1 Thl. Quecksilberoxyd mit 6 bis 8 Thln. Weinstein und Wasser, sowie durch Digeriren von Quecksilberoxydul oder dessen weinsaurem Salz mit überschüssigem Weinstein und Wasser. Das Salz krystallisirt in kleinen durchscheinenden Säulen, die Lackmus röthen,

sich schnell am Licht schwärzen, sich nicht in kaltem und wenig in kochendem Wasser lösen; leichter sind sie in verdünnter Salpetersäure, Essigsäure oder Weinsäure löslich.

Weinsaures Silberoxyd: $2AgO.C_8H_4O_{10}$. Dieses Salz wird leicht durch doppelte Zersetzung dargestellt. Werden verdünnte Lösungen von schwach mit Salpetersäure angesäuertem salpetersauren Silber und neutralem weinsauren Alkali beide kalt *mit* einander gemengt, so fällt das Silbersalz als käsiger amorpher Niederschlag *zu* Boden. Werden beide Lösungen zuerst zum Sieden erhitzt, und dann mit einander gemischt, so färbt sich die Flüssigkeit braun, und setzt braune Blättchen von metallischem Silber ab. Wird die auf 80° C. erwärmte Silberlösung allmälig mit einer heissen mässig concentrirten Lösung von Seignettesalz versetzt, bis der Niederschlag bleibend zu werden anfängt (wobei eine kleine Menge Silbersalz noch unzersetzt bleiben muss), so scheidet sich beim Erkalten weinsaures Silber in feinen Schuppen ab, die nach dem Auswaschen weiss und metallglänzend dem polirten Silber ähnlich sind und deren specif. Gew. bei 15° C. = 3,43 ist. Zuweilen wird das Salz als weisses seidenglänzendes Krystallpulver erhalten. Das Salz schwärzt sich schnell am Licht; es ist kaum löslich in Wasser. Kalte Natron- oder Kalilauge zersetzt das Salz, indem sich die Hälfte Silberoxyd abscheidet, und weinsaures Kali-Silberoxyd entsteht (Gay-Lussac und Liebig). Ammoniak löst das weinsaure Silber, die Lösung wird beim Erwärmen leicht zersetzt, indem sich metallisches Silber abscheidet (Anwendung zum Versilbern von Glas, s. unter Silber Bd. VII, S. 902); nach Werther[1]) entsteht hierbei durch Oxydation eine eigenthümliche Säure, deren Ammoniaksalz schwieriger löslich ist als weinsaures Ammoniak, und dessen Kalksalz sich schwieriger in Salzsäure löst als weinsaurer Kalk, und das aus der sauren Lösung durch Ammoniak gefällt wird. Casselmann[2]) fand, dass diese Säure, welche hier als Ammoniaksalz erhalten wird, gewöhnliche Weinsäure ist.

Das weinsaure Silber wird trocken durch Chlorgas zersetzt, es bilden sich unter Wärmeentwickelung Chlorsilber und empyreumatische Producte; wird es in Wasser vertheilt mit Chlorgas behandelt, so bildet sich Chlorsilber neben etwas Kohlensäure und Weinsäure (Erdmann).

Wird das trockene Silbersalz in Ammoniakgas erwärmt, so entwickeln sich bei 70° C. schon Nebel von kohlensaurem Ammoniak; der braune Rückstand enthält weinsaures Ammoniak neben Kohlenstoffsilber (Erdmann).

Durch Digeriren von Silberoxyd mit Weinstein und Wasser soll sich nach Thénard ein weinsaures Silberoxyd-Kali bilden; nach Liebig bildet sich beim Kochen des Gemenges Kohlensäure während das Filtrat dann essigsaures Silberoxyd enthält.

Weinsaurer Strontian. 1) Neutrales Salz: $2SrO.C_8H_4O_{10} + 8HO$[3]). Strontianwasser giebt mit Weinsäure eine Trübung, die auf Zusatz von mehr Säure wieder verschwindet; wird das Wasser mit Säure neutralisirt, so krystallisirt beim Abdampfen neutrales Salz. Neu-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 385. — [2]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 618.
[3]) Diese Zusammensetzung wird nach Dulk für dieses Salz angenommen; nach Marignac (Jahresber. v. Kopp 1859, S. 286) ist das Salz $2SrO.C_8H_4O_{10} + 6HO$; diese Krystalle sollen bei 100° C. nicht an Gewicht abnehmen.

trales weinsaures Kali fällt Chlorstrontium flockig, der Niederschlag wird schnell krystallinisch; neutrales Kalitartrat giebt mit salpetersaurem Strontian einen Niederschlag, der sich in gelinder Wärme wieder in der Mutterlauge löst und beim Erkalten sich dann krystallinisch abscheidet. Das Salz krystallisirt in monoklinometrischen Säulen. Das Salz löst sich in 147 Thln. Wasser von 16° C.; es löst sich leicht in wässerigem Salmiak, weniger in salpetersaurem Ammoniak. Das Salz löst sich in kalter Kali- oder Natronlauge; die Lösung coagulirt beim Erhitzen, wird beim Erkalten aber wieder klar.

Weinsaures Strontian-Ammoniumoxyd, $SrO.NH_4O.C_8H_4O_{10} + 12HO$ (Marignac), wird durch Neutralisiren des sauren Ammoniaksalzes mit Strontian und Abdampfen in dünnen rectangulären Blättchen erhalten.

Weinsaures Strontian-Kali: $SrO.KO.C_8H_4O_{10} + 2HO$. Durch Neutralisiren von Weinstein mit Strontian dargestellt; ein krystallinisches dem analogen Barytsalz ähnliches Salz (Dulk).

Weinsaures Strontian-Natron: $SrO.NaO.C_8H_4O_{10} + 2HO$, aus saurem weinsauren Natron durch Krystallisiren mit Strontianwasser dargestellt, ist ein amorphes Salz, das sich in 1,4 Thln. Wasser von 15° C. und in jeder Menge heissen Wassers löst. Bei 100° C. verliert es 8,0 Proc. (2 Aeq.) Wasser.

Weinsaures Tantaloxyd-Kali. Kochende Weinsteinlösung löst trockene Tantalsäure wenig, das Hydrat reichlich, so dass die Lösung beim Erkalten gesteht; die Lösung wird durch Kali oder kohlensaures Ammoniak nur theilweise gefällt.

Weinsaures Telluroxyd. Die Lösung von Telluroxyd in wässeriger Weinsäure giebt beim Verdunsten eine strahlig krystallisirte Masse, die sich leicht in Wasser löst; die Lösung wird nicht durch Alkalien gefällt.

Telluroxyd wie Tellursäure (diese unter Reduction) lösen sich beim Digeriren mit wässerigem Weinstein; die Lösung trocknet beim Abdampfen nach Ausscheidung von Weinstein zu einer amorphen Masse ein (Berzelius).

Weinsaures Thalliumoxyd, $2TlO.C_8H_4O_{10}$, krystallisirt schwierig, die Krystalle sind wasserfrei, zerfliessen an der Luft, zersetzen sich bei 170° C.

Das saure Salz $TlO.HO.C_8H_4O_{10}$ scheidet sich aus der Lösung des neutralen Salzes auf Zusatz von Weinsäure in kleinen flachen Prismen ab, es ist schwer löslich.

Beim Kochen des sauren Salzes mit Antimonoxyd krystallisirt weinsaures Antimonoxyd-Thalliumoxyd in leicht löslichen Nadeln.

Weinsaure Thonerde soll sich in *Lycopodium complanatum* finden. Das Salz bildet eine gummiartige süsslich herbe leicht in Wasser lösliche aber an der Luft nicht zerfliessende Masse.

Die Lösungen der Thonerdesalze werden nach Zusatz von Weinsäure durch Alkalien nicht gefällt.

Neutrales wie saures weinsaures Kali lösen Thonerdehydrat, die Lösungen trocknen zu amorphen Massen ein. Auch weinsaures Ammoniak bildet mit Thonerdehydrat eine solche amorphe Masse.

Weinsaure Thorerde. Beim Behandeln von überschüssiger Thorerde mit Weinsäurelösung bleibt ein neutrales Salz in weissen

Flocken zurück, welche sich nur langsam in Ammoniak lösen. Die beim Lösen von Thorerdehydrat in wässeriger Weinsäure erhaltene sauer schmeckende Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle, welche durch Weingeist zersetzt werden in ein unlösliches basenreicheres Salz, und gelöstes sehr saures Salz.

Die Thorerdesalze werden nach Zusatz von Weinsäure durch Alkalien nicht mehr gefällt.

Beim Digeriren von wässerigem Weinstein mit Thorerdehydrat bildet sich ein krystallisirbares Doppelsalz, dessen Lösung durch Kali nicht gefällt wird.

Weinsaures Titanoxyd wird durch Fällen von Titanchlorid mit Weinsäure dargestellt.

Die sauren Lösungen von Titanoxyd werden nach Zusatz von Weinsäure nicht durch reine oder kohlensaure Alkalien gefällt.

Weinsaures Uranoxyd: $2\,U_2O_3 . C_8H_4O_{10} + 2\,HO$ (oder $+ 8\,HO$). Die Lösung von Uranoxydhydrat in wässeriger Weinsäure giebt beim Abdampfen in der Wärme Krystalle des Salzes mit $2\,HO$; beim freiwilligen Verdunsten im Vacuum bilden sich Krystalle mit $8\,HO$; diese letzteren verlieren bei 150° C. 10,3 Proc. (6 Aeq.) Wasser. Das Salz mit $2\,HO$ nimmt bei 200° C. nicht an Gewicht ab.

Die Uranoxydsalze werden auch nach Zusatz von Weinsäure durch Alkalien gefällt.

Weinsaures Uranoxyd-Antimonoxyd: $U_2O_3 . SbO_3 . C_8H_4O_{10} + 8\,HO$. Zur Darstellung dieses Salzes werden die kalten wässerigen Lösungen von salpetersaurem Uranoxyd und Brechweinstein mit einander gemischt; durch Auflösen des hellgelben gallertartigen Niederschlages in kochendem Wasser bildet sich bei langsamem Abkühlen ein krystallinischer Niederschlag (beim raschen Abkühlen ist er zuerst amorph, wird aber bald krystallinisch), der aus gelben seidenglänzenden strahlig vereinigten Krystallnadeln besteht. Man erhält die gleichen Krystalle, wenn man die heissen Lösungen von 3 Thln. Brechweinstein und 1 Thl. salpetersaurem Uranoxyd mit einander mischt und dann langsam erkalten lässt. Das Salz löst sich in heissem Wasser mit schön gelber Farbe, scheidet sich beim Erkalten aber fast vollständig aus, so dass die Flüssigkeit farblos wird.

Die Krystalle verlieren bei 100° C. = 6 Aeq. Wasser, bei 200° C. noch 2 Aeq. Wasser; bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt (Péligot[1]).

Weinsaures Uranoxydul: $3\,UO . C_8H_4O_{10} + HO$ (bei 100° C. getrocknet). Weinsäure fällt das Uranchlorür reichlich; ein graugrüner Niederschlag, der sich gut auswaschen lässt. Das Salz löst sich in wässeriger Weinsäure zu einer nicht krystallisirbaren und nicht durch Ammoniak fällbaren Lösung. Es löst sich in verdünnter Salzsäure und wird daraus durch Ammoniak gefällt. Das lufttrockene Salz = $3\,UO . C_8H_4O_{10} + 6\,HO$; bei 100° C. gehen 5 Aeq. oder 11,7 Proc. Wasser fort (Rammelsberg).

Weinsaures Uranoxydul-Kali. Durch Lösen von feuchtem weinsauren Uranoxydul in wässerigem concentrirten neutralen weinsauren Kali oder durch Kochen von frisch gefälltem Uranoxydulhydrat

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 466; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 157.

mit Weinstein und Wasser wird eine braune Lösung erhalten, die beim Verdunsten eine schwarze glänzende amorphe Masse giebt; die wässerige Lösung wird durch Kali, aber nicht durch Ammoniak oder kohlensaure Alkalien gefällt (Rammelsberg).

Weinsaures Vanadoxyd. Die blaue Lösung von Vanadoxyd in Weinsäure giebt beim Eintrocknen eine blaue durchscheinende rissige Masse, welche sich in Wasser sehr langsam löst, rascher in Ammoniak; diese Lösung ist purpurfarben, entfärbt sich aber durch Oxydation an der Luft rasch.

Beim Digeriren von Vanadsäure mit Wasser und Weinstein bildet sich durch Reduction eine blaue Lösung von weinsaurem Vanadoxyd-Kali, die beim Eintrocknen eine weiche amorphe Masse giebt, welche sich mit Ammoniak ohne Fällung mischt (Berzelius).

Weinsaure Vanadsäure. Vanadsäure löst sich mit gelber Farbe in wässeriger Weinsäure; die Lösung wird durch Reduction unter Bildung von Vanadoxyd bald blau (Berzelius).

Weinsaures Wismuthoxyd: $2\,Bi_2O_3 \,.\, 3\,C_8H_4O_{10} + 12\,HO$. Weinsaures Wismuth wird durch Fällen von Wismuthchlorid oder Wismuthoxydsalz mit Weinsäure erhalten. Wenn eine heisse mässig concentrirte Lösung von 5 Thln. Wismuthoxyd in verdünnter Salpetersäure mit einer heissen concentrirten Lösung von 4 Thln. Weinsäure gemischt wird, scheidet sich das Salz in kleinen glänzenden Krystallen ab, die mit kalter wässeriger Weinsäure (zuerst mit Zusatz von etwas Salpetersäure) abgewaschen werden. Das Salz verliert bei 100° C. 10 Aeq., bei 160° C. die letzten beiden Aequivalente Wasser; über 160° C. wird es zersetzt. Reines Wasser zerlegt dieses Salz wie die anderen Wismuthsalze.

Wenn 1 Thl. weinsaures Wismuthoxyd mit 6 bis 8 Thln. heissem Wasser angerührt wird, so bildet sich bei vorsichtigem Zusatz von kaustischem Kali zuerst eine weisse Trübung, die auf Zusatz von mehr Kali wieder verschwindet (Schröder[1]).

Wird überschüssiges Wismuthoxydhydrat mit Weinstein und Wasser gekocht, so scheidet sich aus dem Filtrat beim Eindampfen im Wasserbade ein schweres weisses krystallinisches Pulver ab d. i. weinsaures Wismuthoxyd-Kali $Bi_2O_3 \,.\, KO \,.\, C_8H_4O_{10}$, das durch Wasser zersetzt wird unter Zurücklassung von basischem Wismuthsalz (Schwarzenberg).

Die Wismuthoxydsalze werden auch bei Gegenwart von Weinsäure durch Alkalien gefällt.

Weinsaures Zinkoxyd. Wässerige Weinsäure löst Zink unter Gasentwickelung zu einem schwer löslichen Salz. Beim Mischen von concentrirten heissen Lösungen von neutralem weinsauren Kali und schwefelsaurem Zink bildet sich ein gelblich weisses Krystallpulver. Wenn man die verdünnten kalten Lösungen allmälig mischt, so scheiden sich Krystalle ab. Das Salz löst sich sehr wenig in kaltem wie in heissem Wasser; es löst sich in verdünnten Säuren und sehr leicht in kalter Kali- oder Natronlauge; beim Kochen scheidet die Lösung, wenn sie Kohlensäure enthielt, kohlensaures Zinkoxyd ab.

Wenn Weinstein mit Wasser und überschüssigem Zink oder Zink-

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 45; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 260.

oxyd digerirt wird, so erhält man eine klebrige Flüssigkeit, die ein weisses Pulver absetzt, und dann zu einem gelblichen Gummi eintrocknet.

Wenn bei der Darstellung weniger Zinkoxyd genommen war, so bilden sich kleine gelbe Krystalle.

Die Zinksalze werden bei Gegenwart von Weinsäure durch die Alkalien nicht in der Kälte, wohl aber beim Erhitzen gefällt.

Weinsaures Zinnoxydul. Die concentrirten Lösungen von Zinnchlorür und neutralem weinsauren Kali geben ein weissgelbes Pulver, das auch in heissem Wasser nicht löslich, in Kali- oder Natronlauge aber sich löst.

Neutrales weinsaures Zinnoxydul, $2SnO . C_8H_4O_{10}$, wird erhalten, wenn eine kochende Lösung von Weinsäure mit in Essigsäure gelöstem Zinnoxydul versetzt wird; das Salz krystallisirt in rectangulären Prismen, die sich in Wasser lösen; die Lösung wird beim Kochen nicht zersetzt und auch nicht von Ammoniak gefällt (Bouquet).

Durch Kochen von Zinnoxydul oder Zinnoxyd mit Weinstein bilden sich schwierig krystallisirbare Doppelverbindungen (Thénard); nach Bouquet bilden sich mit saurem weinsauren Kali oder Ammoniak krystallisirbare Verbindungen. Die Lösung von weinsaurem Zinnoxydul-Kali wird durch reine und kohlensaure Alkalien nicht gefällt; man benutzt dieses Verhalten in der Kattundruckerei, indem man den Zinnbeizen, die mit Alkali versetzt werden sollen, Weinstein zusetzt.

Eine Lösung von 1 Thl. krystallisirtem Zinnchlorür mit 3 Thln. Weinsäure in hinreichend heissem Wasser gelöst, giebt mit kaustischem Kali vorsichtig neutralisirt eine Lösung, die ohne sich zu trüben gekocht oder mit beliebig Wasser verdünnt werden kann. Durch weiteren Zusatz von Kali entsteht besonders beim Erwärmen eine Trübung, die auf Zusatz von mehr Kali wieder verschwindet (Schneider).

Wird die Lösung von weinsaurem Zinnoxydul-Kali mit der alkalischen Lösung von weinsaurem Wismuthoxyd-Kali gemischt, so entsteht sogleich oder beim Erhitzen eine braune Doppelverbindung, die in einem geringen Ueberschuss von Kali in hinreichend Wasser sich zu einer braunen Flüssigkeit löst; diese Verbindung enthält Wismuthoxydul (s. d. Art.) Zinnoxyd und Weinsäure (Schneider).

Weinsaure Zirkonerde. Weinsaure Alkalien fällen die Zirkonerdesalze, der Niederschlag ist in kaustischem Kali wie in weinsauren Alkalien löslich, und wird aus letzterer Lösung durch reine oder kohlensaure Alkalien nicht gefällt (Berzelius). *Fe.*

Weinschleimsäure, syn. **Aetherschleimsäure** (2. Aufl. Bd. I, S. 234).

Weinschwefelkohlensäure, syn. **Aethersulfokohlensäure** (2. Aufl. Bd. I, S. 243).

Weinschwefelphosphorsäure, syn. **Aetherschwefelphosphorsäure** (2. Aufl. Bd. I, S. 235).

Weinschwefelsäure, syn. **Aetherschwefelsäure** (2. Aufl. Bd. I, S. 235).

Weinschweflige Säure nennt L. Gmelin die Aethylditihonsäure (Sulfäthylschwefelsäure), s. 2. Aufl. Bd. I, S. 301.

Weinspiritus, der aus Wein erhaltene Spiritus *Spiritus vini* (s. d. Art. Bd. VII, S. 102.)

Weinstein, *Tartarus*, Saures weinsaures Kali, *Bitartras kalicus cum Aqua*, im reinen Zustande $KO . HO . C_8 H_4 O_{10}$. Der aus dem Wein sich bildende Absatz ist mehr oder weniger unreiner Weinstein, der daher schon den Alten bekannt war; von den Alten als Abfall, bei den Griechen als τρὺξ, bei den Römern als *faex vini* bezeichnet. Später kam der Namen *Tartarus* (zuerst *Tartarum*) auf, von *tartar* der arabischen Bezeichnung des Weinsteins; Paracelsus bezog es auf die mythologische Bezeichnung des Wortes (s. Bd. VIII, S. 513). Der Weinstein ward in älteren Zeiten und selbst noch im 18. Jahrhundert für eine Säure gehalten, so dass er in der preussischen Pharmakopoe von 1781 noch *Acidum tartari* genannt wird. Dass Weinstein beim Glühen für sich oder beim Kochen mit Kalk Alkali giebt, war schon früher beobachtet; man nahm hierbei nicht die Präexistenz des Alkali an, sondern glaubte es bilde sich bei diesen Operationen. Erst Marggraf zeigte 1764, indem er den Weinstein mit Kalk zerlegte, dass das Alkali darin präexistire; und Scheele fand dann 1769, dass der dabei entstandene weinsaure Kalk mit Schwefelsäure zerlegt Weinsäure gab (Kopp).

Der Weinstein ist als solcher im frischen Traubensaft gelöst; er ist in alkoholischen Flüssigkeiten weniger löslich als im Wasser, und scheidet sich daher aus der gegohrenen Flüssigkeit gemengt mit weinsaurem Kalk, Farbstoff, Hefentheilen theils in zusammenhängenden harten Krusten, (das ist der eigentliche „Weinstein“ der aus dem Wein sich abscheidende Stein), theils mit grösseren Massen Hefe gemengt und darin vertheilt als Weinhefe oder Weinfloss [1]).

Der rohe Weinstein, *Tartarus crudus*, enthält nach der Art des Weins gelben oder rothen Farbstoff, und wird danach als „weisser“ oder „rother“ Weinstein bezeichnet.

Der rohe Weinstein, wie er in Frankreich, Deutschland, Italien, Ungarn und anderen Weinländern theils durch Sammeln aus den Fässern, theils durch Auskochen der Hefe (Hefenfloss *cristaux de lie*) oder der Weintrester (Tresterfloss *cristaux de marc*) in grosser Menge gewonnen wird, findet als solcher weniger Anwendung. Er enthält neben saurem weinsauren Kali weinsauren Kalk, Hefentheile, Farbstoffe, Holz, Sand und andere zufällig in die Weinfässer gefallene Unreinigkeiten. In manchen Gegenden wird dem gährenden Wein zur Klärung Gyps zugesetzt; der Weinstein enthält dann den ungelösten Gyps beigemengt. Er wird zuweilen durch Zusatz von Sand, Thon, Hefe u. dergl. verfälscht. Er dient zur Gewinnung von reinem Weinstein wie von Weinsäure.

Saures weinsaures Kali bildet sich beim Versetzen von neutralem weinsauren Kali mit Weinsäure oder auch einer andern Säure, oder einem sauren Salz wie Kalibisulfat; es scheidet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit auch ab beim Uebersättigen von kohlensaurem Kali mit Weinsäure, oder wenn Chlorkalium, essigsaures Kali, schwefelsaures Kali und andere nicht zu schwer lösliche Kalisalze in nicht zu verdünnter Lösung mit Weinsäure versetzt werden. Die Kalisalze dienen

[1]) Nach Berthelot und Fleurieu enthält der meiste Bourdeaux- und Burgunder-Wein selten so viel, meistens weniger, nie mehr Weinstein als ein analoges Gemenge von Alkohol und Wasser zu lösen vermag. (Compt. rend. T. LVII, p. 396).

daher als Reagens auf Weinsäure, so wie umgekehrt die Weinsäure als Reagens auf Kalisalze (s. S. 628). Man erhält das saure weinsaure Kali immer durch Reinigen des unreinen oder rohen Weinsteins.

Der gereinigte Weinstein, Weinsteinkrystalle, Weinsteinrahm, *Tartarus depuratus*, *Crystalli tartari*, *Cremor tartari* wird aus dem rohen Weinstein durch Auflösen [1]) in kochendem Wasser, Filtriren und Krystallisiren dargestellt; hierbei wird die Flüssigkeit durch Kohle zugleich entfärbt, und durch Thon geklärt. Aus der heissgesättigten farblosen Flüssigkeit krystallisirt dann beim Erkalten das saure Salz, beim langsamen Erkalten und ruhigen Stehen in grösseren Krystallen, *Crystalli tartari*; beim raschen Erkalten, daher namentlich an der Oberfläche oder beim Rühren der Lösung scheidet es sich in feinen Krystallkrusten ab oder als Krystallmehl Weinsteinrahm oder *Cremor tartari* genannt.

Man kann den gereinigten Weinstein auch aus Weinhefe oder aus Weintrestern in ähnlicher Weise durch Lösen in kochendem Wasser, Filtriren und Krystallisiren erhalten.

Dieses gereinigte Salz enthält nun immer noch weinsauren Kalk beigemengt, oft selbst mehrere Procente, dann Eisensalz, Kupfer und

[1]) Beim Auflösen von rohem Weinstein, so wie beim Auskochen von Hefe bleibt der vorhandene weinsaure Kalk grösstentheils ungelöst; um ihn zu gewinnen zieht man den Rückstand mit kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure aus, filtrirt und neutralisirt mit Kalkmilch; der sich abscheidende weinsaure Kalk kann zur Darstellung von Weinsäure benutzt werden.

Dem rohen und gefärbten Weinstein findet sich oft der weinsaure Kalk in farblosen durchsichtigen Krystallen beigemengt. Scheurer-Kestner fand in 100 Thln. rohen Weinstein von verschiedenen Ländern folgende Bestandtheile:

	Saures weinsaures Kali	Weinsauren Kalk
Weisser Weinstein aus dem Elsass	77,5 bis 85,1	4,6 bis 9,9
„ „ „ der Schweiz	73,5 „ 85,0	7,7 „ 18,4
„ „ „ Ungarn	67,3	9,2
„ „ „ Toskana	84,5 „ 88,5	0
Rother Weinstein aus Spanien	24,2	45,2
„ „ „ Burgund	32,1	46,2

Schnitzer (Polyt. Centralbl. 1863, S. 1375) hat eine Zusammenstellung zahlreicher Analysen von rohem Weinstein gegeben; wir theilen nur einige dieser Zahlen mit:

	Saures weins. Kali	Weinsauren Kalk
Weisser Weinstein von Chili	83,6	5,8
Gelber „ „ Cap	72,8	6,4
Rother „ „ Oporto	83,3	4,7
„ „ „ Piemont	63,9	0,1
„ „ „ Livorno	45,4	11,8
„ „ „ „	54,0	16,0
Weisser „ „ „	61,6	8,0
„ „ „ Sicilien	52,6	18,8
Rother „ „ Marseille	67,1	9,1
Hefenfloss . . . „ Marseille	22,5	39,5
Rother „ „ Bordeaux	71,5	6,7
„ „ „ Burgund	41,5	32,2
Weisser „ „ Lausanne	78,5	4,1
Rother „ „ Basel	56,4	6,6
Weisser „ „ Heilbron	70,5	20,5
Gelber „ „ Stuttgart	70,5	22,9
Weisser „ aus der Pfalz	75,3	7,2
Hefenfloss . . . aus der Pfalz	73,7	1,8
Rother Weinstein aus Tyrol	50,7	28,8
„ „ „ Wien	73,3	7,5

zuweilen Blei. Für viele Zwecke ist der gereinigte Weinstein trotzdem hinreichend rein, so für Darstellung mancher weinsaurer Salze, für verschiedene technische Zwecke. In vielen Fällen, besonders für manche pharmaceutische Verwendung ist es nöthig den Weinstein von den fremden Salzen vollständig zu reinigen.

Für pharmaceutische Zwecke wird es vielfach gefordert den Weinstein kalkfrei darzustellen; in vielen Fällen z. B. bei Darstellung von Seignettesalz giebt jedoch selbst kalkhaltender Weinstein ein kalkfreies Präparat. Zur Darstellung von reinem Salz werden 10 Thle. gepulverter Weinstein mit 1 Thl. Salzsäure, die mit 10 Thln. Wasser verdünnt ist, digerirt und dann ausgewaschen; die Salzsäure nimmt hier allen weinsauren Kalk und etwas Weinstein auf. Nach Mohr[1]) ist es zweckmässig, das Auswaschen des Weinsteins nicht auf einem Filter (oder Spitzbeutel) vorzunehmen, weil hierbei ein grosses Uebermaass von Waschflüssigkeit gebraucht wird; Mohr bringt das Gemenge von Weinstein mit verdünnter Salzsäure auf einen Trichter oder eine abgesprengte Flasche, dessen Oeffnung mit Baumwolle oder einem kleinen Filter bedeckt ist; auf die ebene Oberfläche des Weinsteins wird nun eine Scheibe dichten schlecht filtrirenden Papieres mit aufrechtstehenden Rändern gelegt, und da hindurch das Waschwasser gegossen, es fliesst jetzt langsam und gleichmässig hindurch, und man braucht bei dieser Deckmethode nicht unnöthig Waschflüssigkeit, verliert daher auch nicht unnöthig Weinstein.

Statt aus gewöhnlichem gereinigtem Weinstein soll man den reinen kalkfreien Weinstein auch unmittelbar aus rohem Weinstein darstellen, durch Auflösen in Salzsäure, Entfärben mit reiner Kohle und Fällen mittelst Zusatz von Kalk oder kohlensaurem Natron.

Gädike[2]) löst 1 Thl. Weinstein in 1,25 Thln. Salzsäure von 1,145 specif. Gewicht und 1,25 Thln. Wasser in der Siedhitze, und fällt die entfärbte Flüssigkeit mit Kalkmilch (der Kalk muss frei von Thonerde und anderen unlöslichen Bestandtheilen sein) oder mit kohlensaurem Natron.

Nach anderen Methoden reinigt man den Weinstein, indem man ihn mit etwas überschüssigem kohlensauren Natron löst, damit kocht, und das klare kalkfreie Filtrat mit Salzsäure fällt. Statt kohlensaures Natron nimmt Schnitzer[3]) kaustisches Natron, wobei Eisenoxyd und Kalktartrat zurückbleiben (es lösen sich aber leicht Farbstoff, Albuminsubstanzen); das Filtrat wird durch genaue Sättigung mit Salzsäure gefällt.

Mohr schlägt zur Fabrikation im Grossen folgendes Verfahren vor: 100 Thle. rohen Weinsteins werden mit wässerigem kohlensauren Kali gesättigt; die Hälfte des Filtrats wird mit essigsaurem Kalk gefällt, das Filtrat hiervon auf essigsaures Kali verarbeitet, aus dem Niederschlag aber durch Zersetzung mit Schwefelsäure eine Lösung von Weinsäure erhalten, mit welcher man die zweite Hälfte der aus Weinstein dargestellten Lösung neutralisirt, wo Weinstein sich niederschlägt.

Da die Farbstoffe und Hefenbestandtheile des rohen Weinsteins durch Alkalien leicht in Lösung gehen, und die alkalischen Lösungen sich durch Kohle auch weniger leicht entfärben lassen, so ist es wohl

[1]) Commentar zur preuss. Pharm. 2. Aufl. Bd. II, S. 364; Pharm. Centralbl. 1848, S. 251; Archiv d. Pharm. Bd. LIII, S. 161. — [2]) Archiv d. Pharm. Bd. LXVII, S. 44. Vergl. Suter: Chem. Centralbl. 1863, S. 803; Polyt. Centralbl. 1863, S. 1663. — [3]) Chem. Centralbl. 1861, S. 556.

leichter farblosen Weinstein durch Behandeln des rohen Salzes mit Salzsäure zu erhalten.

Der rohe wie der gereinigte Weinstein enthält oft etwas Eisen oder Kupfer; diese Metalle werden auch durch Behandeln mit Säuren entzogen, und bleiben beim Fällen der neutralen oder alkalischen Lösung mit Säure aufgelöst zurück.

Das Kalibitartrat krystallisirt in farblosen durchsichtigen rhombischen Krystallen; nach Provostaye ist es isomorph mit dem Ammoniumbitartrat (s. unter weinsaure Salze, S. 642), doch treten die hemiëdrischen Flächen hier noch deutlicher hervor als bei letzterem Salz. Es schmeckt und reagirt sauer, löst sich in 240 Thln. Wasser von 10° C. und in 15 Thln. siedendem Wasser, und ist unlöslich in Alkohol.

In nicht zu verdünnten wässerigen Mineralsäuren ist es leichter löslich als in reinem Wasser, besonders in Salzsäure, aber auch in Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure; 100 Thle. Salzsäure von 1,115 specif. Gewicht lösen in der Kälte 11,5, beim Sieden nahe 117 Thle. Weinstein; hierbei findet Zersetzung statt, denn beim Kochen geht keine Salzsäure fort. Concentrirte Salzsäure löst beim Erhitzen den Weinstein leicht, eine Lösung von 158 Thln. Weinstein in 100 Thln. Säure war in der Hitze etwas trübe durch ausgeschiedenes Chlorkalium; beim Erkalten schied sich neben mehr Chlorkalium viel Weinstein ab; in der Hitze findet also eine Zersetzung des Weinsteins in Chlorkalium und freie Weinsäure statt; beim Erkalten bildet sich wieder viel Weinstein. In wässeriger Weinsäure ist der Weinstein nicht löslicher als in Wasser. Er löst sich ziemlich leicht in neutralem chromsauren Kali, indem sich hier neutrales weinsaures Kali und saures rothes Chromat bilden (Schiff).

Der Weinstein giebt bei der trockenen Destillation neben Brenzöl ein saures braun gefärbtes wässeriges Destillat, Essigsäure und Brenzweinsäure (s. d. Art.) enthaltend. An der Luft erhitzt verbrennt er unter Verbreitung des Caramelgeruchs mit Flamme unter Zurücklassen eines Gemenges von Kohle und kohlensaurem Kali (s. bei Kalium Bd. IV, S. 258); durch Verbrennen der Kohle oder durch Auslaugen wird kohlensaures Kali erhalten, daher früher als Weinsteinsalz *Sal tartari* oder *Sal tart. fixum* bezeichnet. Reiner Weinstein giebt hierbei reines kohlensaures Kali; enthält er Kalksalz, so bildet sich beim starken Glühen leicht kaustischer Kalk und beim Auslaugen dann etwas kaustisches Kali; enthält der Weinstein Stickstoffsubstanzen, so bildet sich wohl etwas Cyankalium. Früher ward der Weinstein häufig zur Darstellung eines reineren kohlensauren Kali (*Kali carbonicum e tartaro*) verwendet, indem man den Weinstein für sich oder mit Zusatz von etwas Salpeter glühte (s. Kohlensaures Kali Bd. IV, S. 487).

Wittstein schlägt vor, neben dem Kali des Weinsteins auch die Hälfte Weinsäure zu gewinnen, indem 30 Thle. Weinstein mit 90 Thln. Wasser und 6 Thln. Kalkhydrat gekocht werden; es bildet sich hierbei unlöslicher weinsaurer Kalk, der auf Weinsäure benutzt werden kann, und neutrales weinsaures Kali, das eingedampft und geglüht wird.

Man erhält jetzt das chemisch reine kohlensaure Kali aus Fabriken wohlfeiler als man es aus Weinstein darstellen kann.

Der Weinstein besonders der unreine geht im feuchten Zustande durch Faulen leicht in kohlensaures Kali über; dieselbe Zersetzung

geht bei Gegenwart von viel Hefe zuweilen im Wein vor sich (Umschlagen des Weins), wobei die rothe Farbe desselben in braun übergeht.

Der Weinstein wird mit Kalk gekocht zersetzt, es bildet sich neben weinsaurem Kalk weinsaures Kali oder kaustisches Kali je nach der Vollständigkeit der Zersetzung (s. d. Art. Weinsäure S. 626). Der Weinstein wirkt wie eine schwache Säure, er zersetzt die kohlensauren und essigsauren Salze, löst Eisen und andere Metalle unter Wasserstoffentwickelung; er löst die Oxyde der Erzmetalle und bildet häufig lösliche und zum Theil krystallisirbare Doppelsalze (Weinsaures Eisenoxyd-Kali; Kupferoxyd-Kali u. a. m.), welche zum Theil selbst durch freies Alkali nicht zersetzt werden. Die Weinsäure verhindert daher die Fällung mancher Basen durch Alkalien (s. unter Weinsäure Salze S. 643).

Der Weinstein findet vielfache Verwendung; man stellt daraus mittelbar oder unmittelbar die freie Weinsäure (s. S. 628) und alle weinsauren Verbindungen dar. Der Weinstein wird auch für sich in der Technik vielfach benutzt, von Metallarbeitern wird er zum Abbeizen benutzt, weil er lösliche Metalldoppelsalze bildet; mit Alaun gemengt dient er zum Putzen von Metallen z. B. Silber; mit Chlorsilber gemengt dient er zum Versilbern durch Anreiben; mit weniger oder mehr Salpeter gemengt und geglüht giebt er den schwarzen und den weissen Fluss (s. Bd. III, S. 179 und 170); man ersetzt diese Präparate durch ein Gemenge von kohlensaurem Kali mit Kohle oder mit etwas Salpeter, welche Gemenge den Vorzug der grösseren Wohlfeilheit haben. Die Weinsteinkohle dient zweckmässig zur Gewinnung von Kalium (s. Bd. IV, S. 258).

Weinstein ist ein sehr häufig angewendetes Beizmittel in der Wollenfärberei. Man hat statt dieses Salzes oft Surrogate benutzt; Kopp[1]) schlägt dazu das saure äpfelsaure Kali vor, welches nach ihm in grosser Menge aus der in England als Nahrungsmittel benutzten Rhabarberpflanze erhalten werden kann; Broomann[2]) nimmt statt Weinstein eine Beize aus Zinnchlorid mit Schwefelsäure und Oxalsäure versetzt.

Endlich findet der Weinstein vielfach als Arzneimittel Gebrauch; da er beim Stossen wegen der Härte und der sauren Beschaffenheit leicht etwas Metall aufnimmt, so ist der gepulverte Weinstein auf Eisen, Kupfer, auch wohl auf Blei zu untersuchen, indem man seine Lösung in Alkali mit Schwefelammonium versetzt; ein Niederschlag zeigt die Gegenwart von Metallen an. Wird die mit Ammoniak neutralisirte Lösung von Weinstein mit etwas oxalsaurem Ammoniak versetzt, so scheidet sich oxalsaurer Kalk ab. Zuweilen enthält der Weinstein auch wohl etwas Thonerde; durch Glühen des Weinsteins, Ausziehen mit Salzsäure und Fällen mit Ammoniak wird diese nachgewiesen.

Der Weinstein wird zur Darstellung verschiedener in der Pharmacie verwendeter Salze benutzt: solche sind das neutrale Kalitartrat; der Boraxweinstein, das Seignettesalz, das weinsaure Eisenoxyd-Kali (Eisenweinstein) u. a. m.

Die Menge des sauren weinsauren Kalis im rohen Weinstein lässt sich leicht durch Titriren mit Natronlauge finden, indem 1 Atom Natronhydrat (40 Grm.) 1 Atom Weinstein (188 Grm.) sättigt; enthält der Wein-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 307.

[2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 303.

stein viel Hefe, so ist diese Methode weniger genau; es ist dann besser den Weinstein zu verkohlen, das Filtrat auszulaugen (um den kohlensauren Kalk abzuscheiden) und mit Säure wie gewöhnlich zu titriren. Die Menge des weinsauren Kalks wird aus dem in Wasser unlöslichen Theil des geglühten Weinsteins durch Auflösen in titrirter Salzsäure oder Salpetersäure bestimmt.

Scheurer-Kestner titrirt das saure Kalisalz des Weinsteins mit titrirter Natronlauge; zur Bestimmung von weinsaurem Kalk wird der Weinstein in 3 Thln. Salzsäure von 1,035 specif. Gewicht gelöst; ein bestimmtes Volumen dieser Lösung wird mit überschüssigem kohlensauren Natron zum Sieden erhitzt, und der so gebildete kohlensaure Kalk durch Titriren mit Salpetersäure bestimmt. *Fe.*

Weinstein der Zähne s. unter **Zahn**.

Weinstein, ammoniakalischer, auflöslicher, syn. **neutrales weinsaures Kali-Ammoniumoxyd** (s. S. 653.)

Weinstein, auflöslicher, *Tartarus solubilis*, syn. **neutrales weinsaures Kali** (s. S. 652).

Weinstein regenerirter. *Tartarus regeneratus* hiess früher das essigsaure Kali (aus *Sal tartari* dargestellt).

Weinstein, tartarisirter, *Tartarus tartarisatus*, syn. **neutrales weinsaures Kali.**

Weinstein, vitriolisirter, *Tartarus vitriolatus*, syn. **neutrales schwefelsaures Kali.**

Weinsteinäther, syn. **weinsaures Aethyloxyd.**

Weinsteinerde, geblätterte, *Terra foliata tartari*, syn. **essigsaures Kali** (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 925).

Weinsteinöl, *Oleum tartari per deliquium*, nannte man früher die durch Zerfliessen von kohlensaurem Kali an der Luft erhaltene Lösung des Salzes, welche Lösung zugleich durch Aufnahme von Kohlensäure an der Luft etwas doppelt-kohlensaures Kali enthält. Jetzt wird statt der durch Zerfliessen erhaltenen Flüssigkeit eine Lösung von 1 Thl. kohlensaurem Kali in 2 Thln. Wasser genommen.

Weinsteinöl, brenzliches oder stinkendes, das bei der trockenen Destillation von Weinstein neben dem wässerigen sauren Destillat erhaltene braune Oel von unangenehmem Geruch.

Weinsteinrahm syn. **Cremor tartari**, syn. für **gereinigter Weinstein** (s. S. 666).

Weinsteinrahm, auflöslicher, *Cremor tartari solubilis*, syn. **Boraxweinstein** (s. 2. Aufl. Bd. II, 2. S. 270 und 273).

Weinsteinsäure s. **Weinsäure.**

Weinsteinsäure, brenzliche, s. **Brenzweinsäure**. 2. Aufl., Bd. II, 1, S. 440.

Weinsteinsalz, *Sal tartari*, das durch Glühen von Weinstein erhaltene Salz, d. i. kohlensaures Kali (s. S. 668).

Weinsteinsalz, wesentliches, *Sal essentiale tartari*, hiess früher die Weinsäure (s. S. 626).

Weinsteinsalztinctur, syn. **Kalitinctur**, *Tinctura salina* (Bd. IV, S. 255).

Weinsteinspiritus, brenzlicher, *Liquor pyrotartaricus*, die durch trockene Destillation von Weinstein erhaltene wässerige braune Flüssigkeit, eine wässerige Lösung von Brenzweinsäure, Brenztraubensäure, Essigsäure (nach Göbel bei rohem Weinstein auch Ameisensäure enthaltend) u. s. w. neben Brenzöl war früher officinell; sie ist gelbbraun, riecht stark brenzlich und schmeckt sauer.

Weinsteintinctur, s. **Weinsteinsalztinctur**.

Weinstock, *Vitis vinifera*. Die einzelnen Theile dieser so vielfach und in so vielen Arten cultivirten Pflanze [1]) sind bis jetzt nur unvollständig untersucht, besonders in Bezug auf die organischen Bestandtheile. Der Saft des Holzes welcher im Frühjahr beim Abschneiden der Triebe ausfliesst (Thränen des Weinstocks, in 24 Stunden wurden von einer Schnittfläche 28 Unzen gesammelt) fand Wittstein [2]) von 1,0021 specif. Gewicht; nach ihm enthält er hauptsächlich Kali, Citronsäure und Milchsäure (?), dann Kalk, etwas Magnesia, Weinsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Kohlensäure u. a. m. Die Asche der Reben ist von verschiedenen Orten untersucht. Nr. 1 bis 3 Reben aus Steyermark nach Hruschauer [3]); Nr. 1 von Quarzgeschiebe Nr. 2 von verwittertem Uebergangskalk Nr. 3 von Glimmerschiefer Nr. 4 von Liebfrauenberg bei Worms und Nr. 5 von Weinheim nach Levi [4]). Nr. 6 Reben auf Plänermergel und Nr. 7 von Porphor bei Meissen nach Crasso [5]); Nr. 8, 9 und 10 Traminer, Riessling und Ruländer von Deidesheim; Nr. 11, 12 und 13 die gleichen Sorten von Speyer nach Walz [6]); Nr. 14 Rebe von Smalzberg bei Lampertsloch, nach Houyeau [7]).

[1]) Perzoz (Nouveau procédé pour la culture de la vigne; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXII, S. 443.) meint, dass in den ersten Perioden des Wachsthums durch Düngung mit Knochenmehl, Horn und Gyps für Entwickelung des Holzes gesorgt werden müsse; in der späteren Periode durch Anwendung von Kali-Wasserglas und Kali-Kalkphosphat für Ausbildung der Früchte.

[2]) Vierteljahresschrift f. prakt. Pharm. Bd. VII, S. 192; Chem. Centralbl. 1858, S. 13. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 331. — [4]) Ebendas. Bd. L, S. 423. — [5]) Ebendas. Bd. LVII, S. 67. — [6]) Buchner's Repert. Bd. C, S. 530. — [7]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 370.

	1	2	3	4	5	6	7
Aschenbestandtheile in 100 Theilen der trockenen Substanz	2,5	2,2	2,3	2,8	2,7	3,7	2,8
Kali	34,1	24,9	26,4	17,5	25,3	44,1	37,3
Natron	7,6	7,0	8,6	27,1	2,3	2,9	1,8
Kalk	32,1	37,6	33,5	30,2	40,8	36,0	43,7
Magnesia	4,6	7,1	9,1	9,1	7,5	4,7	1,0
Eisenoxyd	0,1	0,2	0,2	4,2	1,5	0,5	0,6
Manganoxyd	—	—	—	—	—	0,1	—
Phosphorsäure	16,3	19,6	16,9	5,3	18,9	7,0	9,6
Schwefelsäure	2,7	2,4	2,4	2,0	2,9	1,8	3,6
Kieselsäure	1,4	0,6	2,5	1,6	—	1,2	0,7
Chlornatrium	0,8	0,6	0,4	3,0	0,9	1,4	1,6
Phosphorsaures Eisenoxyd . . .	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsaurer Kalk	—	—	—	—	—	—	—
Schwefelsaurer Kalk	—	—	—	—	—	—	—

	8	9	10	11	12	13	14
Aschenbestandtheile in 100 Theilen der trockenen Substanz	2,8	3,0	2,9	2,8	3,1	2,9	2,4
Kali	38,6	27,4	29,0	38,8	29,9	26,1	20,1
Natron	18,2	11,9	26,1	18,1	24,7	13,0	0,2
Kalk	21,7	19,4	9,8	21,9	11,3	19,7	30,5
Magnesia	0,6	7,7	0,2	0,9	0,5	8,7	6,8
Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—	4,2
Manganoxyd	—	—	—	—	—	—	—
Phosphorsäure	—	—	—	—	—	—	11,6
Schwefelsäure	—	—	—	—	—	—	1,7
Kieselsäure	2,3	1,8	3,2	2,1	3,2	2,1	0,5
Phosphorsaures Eisenoxyd . . .	0,7	0,1	0,2	1,2	0,3	0,1	0,2
Chlornatrium	1,8	3,1	1,7	2,0	1,8	1,9	—
Phosphorsaurer Kalk	13,7	26,3	27,5	13,5	26,2	25,0	—
Schwefelsaurer Kalk	2,3	2,2	2,3	1,4	2,2	3,3	—

Berthier[1]) erhielt von 7 Jahre altem lufttrockenen Rebholz von der als *gamay* bezeichneten Sorte 5,89 Proc. Asche (Nr. 1 auf nachstehender Tabelle).

	1	2	3
Schwefelsaures Kali	4,4	7,0	2,3
Chlorkalium	2,2	0,8	1,4
Kohlensaure Alkalien	16,4	7,2	5,1
Kohlensaurer Kalk	49,8	51,0	62,6
Kohlensaure Magnesia	3,8	3,4	8,7
Phosphorsaurer Kalk	15,7	15,3	} 13,3
Phosphorsaures Eisen	1,8	5,1	
Kieselerde	5,8	10,2	6,6

Die organischen Bestandtheile der Blätter sind noch nicht näher untersucht; Bley erhielt durch Gähren der Blätter und Destilliren ein leichtes Oel von gewürzhaftem Geruch an Weinblüthe und an Reseda erinnernd. An organischen Bestandtheilen erhielt Berthier von lebenden Blättern frisch 2,1, von luftrockenen 8,4 Proc. Asche (Nr. 2); abgestor-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 249; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 133.

bene aber noch grüne Blätter frisch gaben 3,78, lufttrockene 11,34 Proc. Asche (Nr. 3).

Nach Crasso enthält das holzfreie Mark 4,8 Proc., das markfreie Holz 2,5 Proc. Asche.

Die Früchte die Weintrauben (s. d. Art.) sind vollständiger untersucht.

Boussingault berechnet, dass mit den Producten des Weinstocks (Rebholz und Trauben) einer Hectare Land jährlich die Mineralbestandtheile in nachstehender Menge (in Kilogrammen) entzogen werden[1]):

	Kali	Natron	Kalk	Magnesia	Phosphorsäure	Schwefelsäure
Durch das Rebholz	6,8	0,07	10,3	2,3	3,9	0,6
Trester	7,1	0,07	2,0	0,4	2,0	1,0
Wein	2,7	—	0,3	0,6	1,3	0,3
	16,6	0,14	12,6	3,3	7,2	7,9

Man sieht, dass die Menge der Aschenbestandtheile des Holzes und der Trester viel bedeutender ist als die des Weines; dass es daher wichtig ist wenigstens die Aschen der ersteren auf das Land zurückzubringen.

Berthier[2]) fand im luftrockenen Zustande das Gewicht von Holz und Blättern einer Rebe = 450 Grm. (darin 6,2 Grm. lösliche und 20,3 Grm. unlösliche Aschentheile); das Gewicht der Früchte davon war trocken nur = 70 Grm. (darin 1,56 lösliche und 1,40 unlösliche Aschenbestandtheile). Danach sieht man, dass nicht der Wein überhaupt nicht die Trauben, sondern hauptsächlich Holz und Blätter besonders die letzteren den Bedarf des Weinstocks an Alkali verursachen.

Die Kartoffeln entziehen einer Hectare 63 Kilogr. Kali, 14 Kilogr. Phosphorsäure; Runkelrüben 90 Kilogr. Kali und 12 Kilogr. Phosphorsäure; Weizenkörner und Stroh 27 Kilogr. Kali und 19 Kilogr. Phosphorsäure (Boussingault). *Fe.*

[1]) Die Angaben von Boussingault stimmen wenig mit nachstehenden Berechnungen über den Gehalt der Producte des Weinstocks an Asche in Württemberg. Auf 1 Hectare berechnet sich hier im Mittel etwa 4300 Kilogrm. Trauben, und daraus 3200 Kilogrm. Traubensaft und 1100 Kilogrm. feuchte oder 900 Kilogrm. lufttrockene Trester.

3200 Kilogrm. Traubensaft*) geben etwa 10,9 Kilogrm. Asche und darin 7,0 Kilogrm. Kali und 1,7 Kilogrm. Phosphorsäure.

900 Kilogrm. lufttrockene Trester**) enthalten 59,9 Kilogrm. Asche, darin 22,0 Kilogrm. Kali und 6,3 Kilogrm. Phosphorsäure.

Die Früchte allein entziehen dem Boden 29,0 Kilogrm. Kali und 8,0 Phosphorsäure, also beinahe 3mal soviel als Boussingault für Trester und Wein angiebt. Jedenfalls zeigt auch diese Berechnung, dass die Masse an Aschenbestandtheilen im Traubensaft viel geringer ist, als in den Trestern.

[2]) Annal. de chim. et phys. [3.] T. XXXIII, p. 249.

*) Nach Crasso giebt Traubensaft etwa 0,34 Proc. Asche, und diese enthält in 100 Thln. etwa 66 Proc. Kali und 16 Phosphorsäure (s. S. 676).

**) Nach Boussingault geben die lufttrockenen Trester 6,65 Proc. Asche, in 100 Thln. derselben sind 36,9 Proc. Kali und 10,7 Phosphorsäure (s. S. 677).

Weintraube, Traube. Die Früchte des Weinstockes *Vitis vinifera* der in so zahlreichen Varietäten cultivirt wird, enthalten nach Berthier: 100 Gewichstheile einer weissen Traube (Gutedel) 4,2 Stiele, 22,0 feuchte Trestern und 73,8 Saft. 100 Thle. einer blauen Traube enthielten 3,6 Stiele, 24,0 feuchte Trestern und 72,4 Saft. 100 Thle. der ganzen grünen Traube gab 0,364, der blauen Traube 0,468 Asche.

Die Beeren der Weintraube zeigen im frischen Zustande einen weisslichen hauchartigen Ueberzug von einer wachsartigen Substanz, welche die Früchte vor directer Einwirkung des atmosphärischen Wassers schützt. Die darunter befindliche Epidermis besteht zum grossen Theil aus sehr dichter Zellensubstanz, welche Stickstoffverbindungen Fett und Mineralsubstanzen (Kieselerde) eingeschlossen hält. Zunächst unter der Epidermschicht findet sich das krautartige Gewebe, welches Farbstoffe, ätherisches Oel, Stickstoffsubstanzen, Gerbstoff und Salze enthält. Der innere fleischige Theil der Beeren besteht aus Zellen und Gefässen, welche die Hauptmasse des Traubensaftes enthalten, und in welchen die verschiedenen Bestandtheile des Saftes eingeschlossen sind. Mitten in der Beere finden sich die Traubenkerne (s. d.), welche ätherisches und fettes Oel, Stickstoffverbindungen, Cellulose, Holzsubstanz und Gerbstoff enthalten. Die einzelnen Beeren sitzen auf Stielen, welche mit dem Hauptstiel zusammenhängen; sie bilden den Kamm der Traube, welcher Säuren, Gerbstoff, Chlorophyll und ähnliche Körper enthält aber kaum eine Spur Zucker (Payen).

Die einzelnen Bestandtheile der Traube sind Traubenzucker, Gummi, Pektin, Chrorophyll, lösliche und unlösliche Stickstoffverbindungen, ätherisches und fettes Oel, Wachs und Harz, Farbstoffe (Untersuchungen über die Farbstoffe und den Gerbstoff des Traubensaftes von Fauré ergaben durchaus keine Aufschlüsse über die Natur dieser Körper), Weinsäure (vielleicht Traubensäure); Aepfelsäure soll sich hauptsächlich in unreifen Trauben finden[1]) (Winckler[2]) hatte sie als eigenthümlich betrachtet und Paracitronsäure genannt), beim Reifen mehr und mehr verschwinden (ob Citronsäure in der Traube sich findet scheint zweifelhaft); diese Säuren theils frei theils mit Basen saure Salze bildend, Gerbstoff, Cellulose und Lignin, unorganische Salze, Basen von Kali, Natron, Kalk, Magnesia an organische Säure wie an Schwefelsäure oder Phosphorsäure gebunden, oder als Chlormetalle, endlich etwas Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd (Manganoxyd).

Als Beispiel der quantitativen Zusammensetzung mögen folgende Analysen[3]) dienen: Nr. 1 reife weisse österreicher Trauben (1854) ohne Stiele nach Fresenius; Nr. 2 reife Kleinberger Trauben (1855) nach Schlieper; Nr. 3 dieselben sehr reif; Nr. 4 edelfaule Rieslingtrauben (1855) von Oppenheim; Nr. 5 von Johannisberg (1850) und Nr. 6 reife rothe Assmannsheimer Trauben (1856), nach Fresenius.

[1]) Pasteur, Journ. de pharm. [3.] T. XXIV, p. 75; Jahresber. 1853, S. 409. — Schwarz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 83.

[2]) Jahrb. d. Pharm. Bd. I, S. 75.

[3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 226.

	1	2	3	4	5	6
Traubenzucker	13,8	10,6	13,5	15,1	19,2	17,3
Weinsäure	1,11	0,92	0,78	0,56	0,74	0,84
Eiweissstoffe	0,8	0,6	4,1	3,4	3,0	—
Pektin, Gummi, Fett etc.	0,5	0,2				
Aschenbestandtheile	0,36	0,38				
Summe der löslichen Bestandtheile	16,5	12,6	18,3	19,1	22,9	—
Kern, Schale und Cellulose	2,6	1,8	—	—	—	—
Pektose	0,9	0,7	—	—	—	—
Aschenbestandtheile	0,11	0,08	—	—	—	—
Summe der unlöslichen Stoffe	3,53	2,52	5,66	6,52	—	—
Wasser	79,8	84,9	76,0	74,4	—	—

Danach sind in den Beeren über 90 bis gegen 98 Proc. Traubensaft; dieser enthält als Hauptbestandtheil Zucker und Wasser; wesentlicher Bestandtheil ist ferner die freie Säure die hier als freie Weinsäure angegeben ist, obgleich sie hauptsächlich wohl als saures Kalisalz vorhanden ist, zugleich aber noch andere Pflanzensäuren dabei auftreten. Nach Berthelot und Fleurieu[1]) rührt die saure Reaction des Saftes nur zum kleinsten Theil von Weinstein her; die daneben vorhandene freie Säure ist gewöhnlich nicht Weinsäure, hauptsächlich Bernsteinsäure (nach Béchamp auch Essigsäure) und andere wenig bekannte nichtflüchtige Säuren. Der Zuckergehalt ist häufig wohl höher als er von Fresenius in den obigen Analysen angegeben ist; Fresenius berechnete früher nach dem Resultate verschiedener auserlesener Weine des Rheingaues[2]) den Zuckergehalt des Traubensaftes zu 24 bis 28 Proc. an wasserfreiem Traubenzucker. Der Saft von Trauben, welche in der Gegend von Stuttgart in verschiedenen Jahrgängen gewachsen waren, zeigte 12 bis 24 Proc. Zucker; Balling fand in Böhmen 14 bis 23 Proc., Metzger in Heidelberg 14 bis 22 Proc., Chaptal 15 bis 20 Proc., Fontenelle 18 bis 30 Proc. Zucker (Fehling). Da mit dem Zuckergehalt das specifische Gewicht des Traubensaftes (in der Gegend von Stuttgart zwischen 1,060 und 1,100 wechselnd, selten höher; nach Metzger bei Heidelberg zwischen 1,04 und 1,09; nach Chaptal zwischen 1,062 und 1,082; nach Fontenelle im Jahre 1822 im südlichen Frankreich zwischen 1,103 und 1,128) steigt, so hat man das letztere benutzt, um den Zuckergehalt des Traubensaftes zu bestimmen. Balling giebt hierfür nachstehende Tabelle (s. Tab. I).

Selbstverständlich wird das specifische Gewicht nicht nur durch den Zucker bedingt sondern eben so sehr durch die anderen gelösten Bestandtheile des Mostes, daher kann verschiedener Traubensaft bei gleichem specifischen Gewicht ungleiche Mengen Zucker enthalten. Die in der Tabelle II gegebenen durch Versuche gefundenen Zahlen zeigen, dass das Resultat der directen Zuckerbestimmung abweicht von dem Resultat, welches sich aus dem specifischen Gewicht berechnet. Wie der Zucker direct zu bestimmen ist, findet sich unter Saccharimetrie (Bd. VII, S. 7 u. folgde.); für gewöhnliche Zwecke reicht zur annähernden Beurtheilung des Zuckergehaltes allerdings die Kenntniss des specifischen Gewichts (gewöhnlich durch die sogenannten Weinwagen bestimmt) vollkommen aus. Der Gehalt an freier Säure, durch Sättigung mit titrirten alkalischen

[1]) Compt. rend. T. LVII, p. 397. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIII, S. 387.

Flüssigkeiten bestimmt, berechnet sich als freie Weinsäure im Traubensaft zwischen 0,3 und 1,5 Proc.; in guten Jahrgängen und guten Lagen enthält der Saft nicht über 0,7 Proc. freier Weinsäure. Der frische Traubensaft oder Most erleidet bei Zutritt von Luft leicht Veränderung und geht dann in Gährung über; es bildet sich Wein oder Traubenwein (s. unter Wein).

Tabelle I.		Tabelle II.									
Specif. Gewicht bei 17,5° C.	Procente an Zucker	Specif. Gewicht	Procente an Zucker	Specif. Gewicht	Procente an Zucker	Specif. Gewicht	Procente an Zucker	Specif. Gewicht	Procente an Zucker	Specif. Gewicht	Procente an Zucker
1,040	10	1,059	12,0	1,079	14,9	1,080	17,5	1,086	20,0	1,091	18,8
1,044	11	1,062	12,5	1,072	16,3	1,081	17,6	1,087	17,8	1,092	19,2
1,048	12	1,062	12,8	1,073	16,5	1,083	17,1	1,088	19,6	1,093	20,4
1,053	13	1,064	13,4	1,074	15,6	1,083	16,6	1,088	17,1	1,094	19,6
1,057	14	1,064	14,0	1,074	15,9	1,083	18,2	1,089	18,2	1,095	21,3
1,061	15	1,065	13,9	1,075	16,8	1,084	18,5	1,089	23,2	1,095	27,0
1,065	16	1,069	15,0	1,075	17,0	1,085	18,7	1,090	24,6	1,095	28,1
1,070	17	1,069	15,8	1,076	16,0	1,085	17,2	1,090	26,7	1,096	21,3
1,074	18	1,069	14,7	1,077	17,2	1,085	18,4	1,091	18,6	1,096	26,7
1,078	19	1,066	14,5	1,078	15,5	1,085	20,4	1,091	20,4	1,097	24,7
1,083	20	1,068	14,2	1,079	16,3	1,086	19,8	1,091	19,6	—	—
1,087	21	1,070	14,4	1,079	20,2	1,086	17,8	—	—	—	—
1,092	22	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,095	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,101	24	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Beim Eindampfen und Verkohlen hinterlässt der Traubensaft 0,25 bis gegen 0,5 Asche; Crasso[1]) hat einige Analysen solcher Asche von Weinmost gegeben: Nr. 1 von unreifen und Nr. 2 von reifen blauen Trauben (Kleinburgunder oder schwarzer Clevner) von Porphyrboden; Nr. 3 von reifen blauen Trauben gleicher Sorte von Plänermergel; Nr. 4 von reifen grünen Trauben von Porphyrboden; Nr. 5 von gegohrenem Traubensaft aus Smalzberg nach Boussingault[2]). (Diese Asche ist von gegohrenem Wein daher der geringere Gehalt an Kali und Kieselsäure.

	1	2	3	4	5
Aschenprocente	0,26	0,34	0,41	0,29	0,18
Kali	65,5	63,9	71,3	62,0	45,0
Natron	0,3	0,4	1 2	2,6	—
Kalk	5,2	3,4	3,4	5,1	4,9
Magnesia	3,3	4,7	4,0	4,0	9,2
Eisenoxyd	0,7	0,4	0,1	0,4	—
Manganoxyd	0,8	0,7	0,1	0,3	—
Phosphorsäure	15,4	16,6	14,1	17,0	22,1
Schwefelsäure	5,2	5,5	3,6	4,9	5,1
Kieselsäure	2,0	2,1	1,2	2,2	0,3
Chlorkalium	1,5	2,1	1,0	1,5	—
Kohlensäure	—	—	—	—	13,3

Der beim Auspressen des Traubensaftes bleibende Pressrückstand giebt

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 71; Bd. LXII, S. 59.
[2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXX, p. 369.

die Trester; sie enthalten hauptsächlich die unlöslichen Bestandtheile der Trauben: Kerne, Schalen und Stiele, die sogenannten Weinkämme; sie halten natürlich aber auch etwas Saft zurück und damit die im Saft gelösten Bestandtheile. Diese Flüssigkeit säuert sich in Folge der grossen mit der Luft in Berührung befindlichen Oberfläche sehr leicht und bildet Essigsäure (s. Essig Bd. II, 3, S. 858). Man benutzt diese Erscheinung zur Darstellung von Essig und auch von Grünspan (s. d. Art.). Die frischen Trester werden zuweilen nach der weinigen Gährung des beigemengten Mostes abdestillirt zur Gewinnung des sogenannten Tresterbranntweins; die abgebrannten Trester werden dann mit Wasser ausgekocht zur Gewinnung von Weinstein. Zuweilen werden die Trester auch mit Wasser, Traubenzucker und Weinsäure versetzt, um mit Benutzung des noch in den Trestern enthaltenen Saftes eine weinige Flüssigkeit zu erhalten (s. unter Wein S. 616).

Die Weintrester geben beim Verbrennen eine sehr kalireiche Asche, nach Boussingault[1]) 6,65 Proc.; diese enthält 36,9 Kali, 0,4 Natron, 10,7 Kalk, 2,2 Magnesia, 3,4 Eisenoxyd und Thonerde, 10,7 Phosphorsäure, 5,4 Schwefelsäure, 12,4 Kohlensäure, 15,3 Kieselsäure und Sand, 0,4 Chlor.

Man hat vorgeschlagen, aus den Weintrestern Leuchtgas zu fabriciren, da sie in Folge des Oelgehalts der Kerne viel schwere Kohlenwasserstoffe geben. Die Weintrester werden in den Weinländern zu Kuchen geformt, an der Luft getrocknet, als Brennmaterial benutzt.

Die Weintraubenkerne die in den Traubenbeeren enthaltenen Samen oder Kerne enthalten ausser flüchtigem Oel Stickstoffsubstanzen, Cellulose mit Lignin, namentlich Gerbstoff und fettes Oel, von Gerbstoff 6 bis 7 Proc., von Oel 10 bis 12 Proc.; seine Menge soll nach Lage und Jahrgang wechseln. Zur Gewinnung dieses Oels sollen die Kerne, welche leicht durch Absieben aus den Trestern zu trennen sind, gemahlen und gepresst werden; um viel Oel zu erhalten, soll es zweckmässig sein, die zerkleinerten Kerne längere Zeit mit Wasser zu kochen, und den noch feuchten Kuchen warm zu pressen. Das Traubenkernöl ist frisch gepresst hellgelb, geruchlos und von mildem Geschmack, so dass es sich als Speiseöl verwenden lässt, sein specif. Gewicht ist bei 15° C. = 0,920; es erstarrt bei — 17° C. zu einer butterähnlichen Masse. Das Oel färbt sich an der Luft allmälig dunkler bräunlich, bleibt längere Zeit schmierig und trocknet nur sehr langsam ein.

Wagner[2]) schlägt vor die Traubenkerne wegen ihres Gerbstoffgehalts zum Gerben Schwarzfärben u. dergl. zu benutzen; die Traubenkerngerbsäure aber besonders bei der Weinbehandlung statt der Galläpfelgerbsäure zu verwenden.

Nach Berthier[3]) gaben 100 trockene Kerne von blauen Trauben 2,0 Asche; diese enthielt in 100 Thln.:

3,5 schwefelsaures Kali,
1,5 Chlorkalium,
13,5 kohlensaures Kali,
50,0 phosphorsauren Kalk,
17,5 kohlensauren Kalk,
14,0 kohlensaure Magnesia.

Crasso erhielt aus 100 Thln. Kernen von blauen Trauben 2,77

[1]) A. a. O. p. 370. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLX, S. 466. — [3]) Annal. de chim. et phys. [3] T. XXXIII, p. 249.

Asche (Nr. 1); von grünen Trauben (beide von Porphyrboden) 2,83 (Nr. 2) Proc. Asche, welche in 100 Thln. enthielt:

	I.	II.
Kali	27,5	29,1
Kalk	32,2	35,6
Magnesia	8,5	8,6
Eisenoxyd	0,5	0,6
Manganoxyd	0,4	0,5
Phosphorsäure	27,0	21,0
Schwefelsäure	2,4	2,6
Kieselsäure	0,9	1,3
Chlorkalium	0,5	0,7

Die Schalen der Weinbeeren enthalten namentlich Farbstoff, der in Alkohol bei Gegenwart von Säure leichter löslich ist als in Wasser (s. S. 617), daher die Weine erst beim Gähren über den Schalen (besonders die rothen) dunkel gefärbt werden. Die Schalen enthalten auch Gerbstoff, Oel etc. 100 Thle. trockener Schalen geben 3,745 Asche.

Crasso hat die Asche der Schalen von reifen Beeren der Kleinburgundertraube (schwarzer Clevner) (Nr. 1) und der grünen Schönfeilnertraube (grüner Sylvaner) (Nr. 2) untersucht; 100 Thle. enthalten:

	1.	2.		1.	2.
Kali	41,1	46,1	Manganoxyd	0,7	0,4
Natron	2,1	1,6	Phosphorsäure	19,6	15,6
Kalk	20,3	21,7	Schwefelsäure	3,5	3,9
Magnesia	6,0	4,4	Kieselsäure	1,0	1,5
Eisenoxyd	2,1	2,0	Chlorkalium	3,5	2,6

Die Stiele enthalten Gerbsäure, Wagner fand in 100 Thln. trockener Stiele von ganz reifen Trauben 6 bis 7 Proc. Gerbstoff. Berthier fand darin 1,4 bis 1,7 Proc. Asche (s. unten).

Berthier[1]) giebt die Asche einer ganzen Traube und der einzelnen Theile derselben an nämlich 1) der Fruchtstiele, 2) der Schalen und Kerne und 3) des Saftes. Er giebt folgende Resultate I. für weisse Trauben (*chasselas blanc*), II. für blaue Trauben (*pineau noir*) an.

	I.	II.	
Die Fruchtstiele gaben	1,43	1,70	Proc. Asche,
Schalen und Kerne	0,50	0,46	" "
Saft	0,26	0,40	" "
Die ganze Traube gab	0,364	0,468	Proc. Asche,
davon die Stiele	0,060	0,060	" "
die Schalen und Kerne	0,110	0,110	" "
der Saft	0,194	0,298	" "

Die Asche der ganzen Trauben bestand in 100 Theilen aus:

	I.	II.
Alkalisalzen	49,5	50,0
phosporsaurem Kalk	25,0	24,8
kohlensaurem Kalk	20,0	25,2 (zusammen)
kohlensaurer Magnesia	5,5	

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 256.

Die Asche der einzelnen Theile (1 Stiele; 2 Schalen und Kerne; 3 Saft) enthielt in 100 Theilen:

	Weisse Trauben			Blaue Trauben		
	1.	2.	3.	1.	2.	3.
Salze der Alkalien	33,3	54,5	51,6	33,3	54,5	51,7
Phosphorsauren Kalk	23,3	27,3	24,2	23,3	27,3	24,1
Kohlensauren Kalk	43,3	10,9	18,0	43,3	18,2	24,1
Kohlensaure Magnesia		7,3	6,2			

Fe.

Weintraubensäure, syn. **saures traubensaures Aethyloxyd** oder **Aethertraubensäure** (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 263).

Weinuntersuchung. Die chemische Untersuchung des Weines in praktischer Beziehung betrifft vorzugsweise die quantitative Bestimmung des Gehalts 1) an Weingeist 2) an freier Säure 3) an nichtflüchtigen Bestandtheilen, Extractgehalt.

Die Untersuchung auf Weingeist hat zu einer grossen Menge von Methoden Veranlassung gegeben, und ist zuletzt wieder auf die erste von Gay-Lussac empfohlene Methode zurückgekommen. Sie besteht im Wesentlichen darin, durch Destillation und Versetzen des Destillats mit Wasser einen Weingeist von dem Volum des Weines herzustellen, und dann dessen Gehalt an Alkohol durch Bestimmung des specifischen Gewichts zu finden. Der grosse Unterschied im specifischen Gewichte zwischen Weingeist und Wasser eignet sich besonders zu dieser Bestimmung, um so mehr als andere flüchtige Stoffe nicht in merkbarer Menge vorkommen.

Aber auch die Bestimmung des specifischen Gewichtes des Destillats hat zu verschiedenen Methoden Veranlassung gegeben. Erst bediente man sich dazu einer Aräometerspindel. Man bedurfte in diesem Falle einer sehr grossen Menge des Destillats, um einen Cylinder zu füllen, in dem die Spindel frei schwimmen konnte. Dadurch wurde die Arbeit sehr zeitraubend; zieht man noch in Betrachtung, dass man an einer Spindel nicht gut weniger als $\frac{1}{2}$ Proc. ablesen kann, so erscheint auch die Genauigkeit der Methode unbefriedigend. Wenn ferner das Kochen hefehaltiger Weine mit Schaumbildung verbunden ist, wodurch leicht ein Uebersteigen stattfindet, und die Flamme oft gemässigt werden muss, so erscheint die Destillation grosser Mengen von Flüssigkeit als eine der unangenehmsten analytischen Arbeiten. Um die Destillation abkürzen zu können, muss man die Bestimmungsmethoden verschärfen, und dies geschieht am leichtesten dadurch, dass man das absolute Gewicht eines Volums des Destillats auf der Wage findet. Das kleinste zweckmässige Maass dazu sind 10 C.C. Man sticht mit einer Pipette 10 C.C. Wein in ein kleines Kochfläschchen, setzt 10 C.C. Wasser hinzu und destillirt genau 10 C.C. Flüssigkeit davon. Zum Messen dient ein kleines aus einer Glasröhre mit angesetztem engen Halse geblasenes Fläschchen, welches bis an einen Strich im Halse genau 10 C.C. fasst d. h. 10 Grm, destillirtes Wasser von der Normaltemperatur etwa 14^0 R. = $17\frac{1}{2}^0$ C. Aber selbst die Destillation von 10 C.C. Flüssigkeit ist mühsam.

wenn man das Blasewerfen der Flüssigkeit nicht vermeidet. Dies geschieht nach Mohr[1]) am sichersten durch Zusatz einer Prise Tannin, welche das Schäumen vollkommen aufhebt. Eine Destillation von 10 C. C. erfordert 4 bis 5 Minuten Zeit vom Anfange des Kochens an; auch hat man nicht nöthig, die ganzen 10 C. C. zu destilliren, sondern etwa nur 6 bis 7, welche den ganzen Weingeistgehalt enthalten, und dann mit destillirtem Wasser bis an die Marke nachzufüllen. Auf dem Gläschen ist die Tara bemerkt. Wägt man es in Grammen aus, zieht die Tara ab, so bleibt das Gewicht von 10 C. C. Flüssigkeit übrig. Dies beträgt bei Wein immer 9 Gramm und drei Decimalen wenn man auf Milligramm auswägt, und man hat sonach das specifische Gewicht mit 4 Decimalen. Als Tabelle ist jene von Drinkwater vorzuziehen, welche sich auf Gewichtsprocente Alkohol bezieht, und für alle Einheiten der vierten Decimale berechnet ist. Sie geht übrigens nur bis 10 Proc. Alkohol, und man würde sich zu den höheren Procenten der Tabelle von Fownes bedienen, welche aber nur ganze Procente enthält, und demnach Interpolationen erfordert. Beide Tabellen stimmen in den gemeinschaftlichen Zahlen sehr genau und ebenfalls mit den hineinfallenden Messungen von Gilpin, Gay-Lussac und Baumhauer. Man erhält den Weingeistgehalt, wenn man sich auf die Milligramme der Wägung verlassen kann, auf $^1/_{10}$ Proc. genau. Eine genauere Bestimmung giebt es bis jetzt nicht, und sie ist mehr wie ausreichend für den Weingeistgehalt aller gegohrenen Flüssigkeiten.

Es ist immer vorzuziehen, den Alkoholgehalt in Gewichtsprocenten auszudrücken, weil seine Beziehungen zu Hefe, Zucker, Essigsäure, Aether sich ebenfalls nur in Gewichten ausdrücken lassen, und die so schwierige Berücksichtigung der Zusammenziehung von Gemischen von Alkohol und Wasser ganz wegfällt.

Eine andere Methode, den Alkoholgehalt zu bestimmen, ist von Silbermann vorgeschlagen worden, und sie beruht auf der ungleichen Ausdehnung von Alkohol und Wasser durch die Wärme. Ich habe das Verfahren genau geprüft und es durchaus unbrauchbar gefunden, wegen der ungleichen Leitungsfähigkeit des Weingeistes und des Quecksilbers für Wärme. Wenn das Quecksilberthermometer schon lange still steht, steigt die Weingeistsäule noch immer fort, ja selbst wenn das Thermometer schon im Rückgange ist. Man erhält deshalb immer zwei ganz verschiedene Angaben, wenn man beim Steigen oder beim Sinken der Flüssigkeitssäule beobachtet. Die räumlichen Entfernungen der beiden Beobachtungen waren für Wasser 8 Millimeter und für einen 20procentigen Weingeist sogar 16^{mm} auseinander. Der Unterschied der Ausdehnung für ein Procent Alkohol betrug $1{,}9^{mm}$, während die Unsicherheit der Ablesung 16^{mm} oder mehr als 8 Proc. betrug. Die Silbermann'sche Methode ist deshalb auch gar nicht in Anwendung gekommen.

Zwei andere Methoden gründen sich auf den Siedepunkt des Weingeistes und die dabei stattfindende Wärme und Spannung der Dämpfe. Conaty hat das Ebullioskop angegeben, welches darin besteht, dass man ein richtiges und fein getheiltes Thermometer in die siedende Flüssigkeit aufhängt, und aus der Temperatur auf den Alkoholgehalt schliesst. Dabei ist zunächst der Fehler begangen, dass die Thermo-

[1]) Titrirmethoden, 2. Aufl. d. S. 556.

meterkugel in der Flüssigkeit und nicht im Dampfe allein hing, und dass der wegkochende Weingeist nicht wieder verdichtet und in die Flüssigkeit zurückgeführt wurde. Die kochende Flüssigkeit hat wegen des Gehaltes an Salzen Zucker etc. einen höheren Wärmegrad als der Dampf, der nur von dem Drucke der Atmosphäre und der Natur der verdampften Substanz abhängt. Betrachtet man, wie unsicher der Siedepunkt an einem Thermometer ist, wie kleine Abweichungen in der Natur des Gefässes, Höhe über dem Flüssigkeitsspiegel u. s. w. merkbare Veränderungen hervorbringen, wie endlich in jedem Falle der Barometerstand einen sehr bedeutenden Einfluss hat, den man nicht einmal durch Tafeln in Anschlag bringen kann, so leuchtet ein, wie unsicher ein solches Verfahren ist.

Das von Geissler in Bonn erfundene Vaporimeter gründet sich auf die Höhe der Quecksilbersäule, welche der Dampf der Flüssigkeit beim Siedepunkt des Wassers zu tragen vermag.

Das Wasser bildet in einem geschlossenen Raume bei der Temperatur des kochenden Wassers gar keinen Dampf, und der Weingeist bildet unter gleichen Verhältnissen Dampf, sobald sein Siedepunkt überschritten wird. Nun erhöht aber die Verwandtschaft des Wassers zum Weingeist den Siedepunkt des letzteren, und vermindert in gleichem Maasse die Spannung seiner Dämpfe, oder die Höhe der getragenen Quecksilbersäule. Es wird also für jedes Gemenge von Wasser und Weingeist eine Quecksilbersäule geben, welche der Spannung der vereinigten Dämpfe das Gleichgewicht hält. Diese Höhe wird in dem Geissler'schen Vaporimeter bestimmt. So einleuchtend dies, und so viel versprechend die Anwendung des Princips ist, so zeigt das Instrument dennoch gewisse Eigenthümlichkeiten, wie alle Siedepunktsbestimmungen, die seinen Werth bedeutend vermindern. Das Steigen der Quecksilbersäule dauert, nachdem das Wasser schon lange kocht und der Dampf das Gefäss umspült, noch immer fort, und wenn man glaubt, dass alles beendigt sei, kann man oft den Gehalt durch längeres Kochen noch in die Höhe schrauben. Fast Jedem, der mit dem Instrumente arbeitet, ist es schon vorgekommen, dass er aufgeschrieben hat, und die Zahlen wieder auslöschen musste, ohne zu wissen, ob nun das Ende des Versuchs eingetreten sei. Ein anderer Uebelstand sind die in jeder Flüssigkeit absorbirten Gasarten. Die Kohlensäure fesselt man allerdings durch etwas Kalkhydrat, allein nach dem Versuche und nach dem Erkalten des Apparates bleibt immer eine Luftblase zurück, und wenn man diese herauslässt und den Versuch wiederholt, so erreicht die Quecksilbersäule nicht ihre frühere Höhe. Die Luftblase bedingte in eigens angestellten Versuchen die Höhe eines Fehlers von 0,4 Proc. Alkohol. Das Herauslassen der Luftblasen ist bei dem heissen Apparate eine sehr unangenehme Arbeit, und lässt man erst abkühlen, so dauert der Versuch viel länger, als eine Destillation von 10 C. C. mit Wägung.

Ein von dem obigen Verfahren ganz abweichendes ist von Tabarié in Montpellier im Jahre 1830 angegeben worden. Er bestimmt das specifische Gewicht des Weines mit einer Senkspindel, kocht dann in offener Schale den Weingeist weg, lässt erkalten, ergänzt mit Wasser zum Volum des Weines, und bestimmt wieder das specifische Gewicht des dephlegmirten Weines. Man schliesst nun, dass das specifische Gewicht des natürlichen Weines (a) um so viel geringer sein müsse als das

des abgekochten (b), als das specifische Gewicht eines gleich starken Weingeistes geringer ist als das des Wassers. Man hat also a von b abzuziehen, und den Rest von 1 abzuziehen, oder was dasselbe ist, man setzt 1 zu a und zieht b ab, $1 - (b - a) = 1 + a - b$. Zu dem so gefundenen specifischen Gewichte sucht man in den Tabellen den Alkoholgehalt. Dies Verfahren ist von **Balling** speciell für das Bier bearbeitet und mit sehr ausführlichen Tafeln versehen worden. Für Wein bietet es keine Vortheile dar. Zunächst ist es nicht direct d. h. es bestimmt den Weingeist nicht als solchen, sondern aus zwei anderen Flüssigkeiten, von denen die eine den Weingeist enthält, die andere nicht. Es setzt voraus, dass durch Kochen keine Veränderung in dem specifischen Gewichte der anderen Stoffe vor sich gehe, was möglich aber nicht bewiesen ist. Es hat zwei Bestimmungen von specifischem Gewicht statt einer, und eine Kochung statt einer Destillation. Kochung und Destillation dauern gleich lange, erfordern gleichviel Feuer und der einzige Unterschied besteht darin, dass man bei der Destillation den flüchtigen Körper auffängt, bei **Tabarié** aber nicht. Nun ist aber gerade das Auffangen des Destillates die leichteste und sicherste Arbeit; dagegen hat das Verfahren von **Tabarié** den Nachtheil einer indirecten Bestimmung, eine Wägung mehr, und ein sehr lange dauerndes Abkühlen auf eine bestimmte Temperatur von einer ziemlich grossen Menge Flüssigkeit.

So sind alle Versuche, den Weingeist in anderer Art zu bestimmen, nicht geeignet gewesen, die alte **Gay-Lussac**'sche Methode zu ersetzen oder ausser Gebrauch zu bringen.

Der zweite wichtige Punkt bei der Untersuchung ist die Bestimmung der freien Säure im Most und im Weine[1]). Sie geschieht durch Titriren, und man bestimmt die Säure als krystallisirte Weinsäure (vergl. S. 675), deren Aequivalent 75 ist. Um die Säure in ganzen Zahlen auszudrücken, wählt man das Maass pro Mille, und Einheiten pro Mille sind Gramme auf das Liter, oder Kilogramme auf die 1000 Litre, nach welchem Maasse Weine am besten gemessen werden.

Man sticht mit einer Pipette 7,5 C.C. Most oder Wein ab, setzt einige Tropfen weingeistiger Campechenholztinctur und Wasser bis zu 100 C.C. hinzu und titrirt nun mit Zehntel-Ammoniak oder Kali auf Violett. Die verbrauchten Cubikcentimeter sind pro Mille krystallisirte Weinsäure. Um die Ammoniakflüssigkeit richtig zu stellen, oder sie zu corrigiren, macht man sich Zehntel-Kleesäurelösung aus 6,3 Grm. krystallisirter Kleesäure auf 1 Liter oder wegen geringer Haltbarkeit in dieser Verdünnung von 3,15 Grm. zu $^1/_2$ Liter, stellt das Ammoniak diesem gleich oder macht die Correction durch Rechnung. Diese Säurebestimmung ersetzt alle übrigen. Der Säuregehalt in einem guten Jahre ist 4 bis 6 pro Mille, in einem schlechten 10 bis 12 und selbst mehr pro Mille, und kann in diesem Falle auf 6 pro Mille durch Gallisiren gestellt werden.

Eine fernere Bestimmung betrifft den Extractgehalt, worunter man alle nicht flüchtigen Bestandtheile Zucker, Hefe, Weinstein etc. versteht.

[1]) Um die freie Weinsäure neben dem Weinstein zu bestimmen, wird in einem Versuch die Menge des letzteren bestimmt (s. S. 683 Note); dann werden 2 Vol. Wein genau mit Kali neutralisirt, und darauf 8 Vol. Wein zugemischt; 10 C.C. dieser Flüssigkeit werden mit 50 C.C. Aether-Weingeist gefüllt. Wird bei dem zweiten Versuch mehr Weinstein erhalten als bei dem ersten, so rührt der Ueberschuss von der freien Weinsäure her (**Berthelot** und **Fleurieu**). *Fe.*

Der Extractgehalt in gut ausgegohrenen Weinen ist sehr unbedeutend, am geringsten in richtig gallisirtem Wein, daher auch ihre grosse Haltbarkeit. Ist der Gehalt bedeutend, so ist zu ermitteln, wie viel Zucker darin ist oder ob dextrinhaltige Stoffe mitspielen. In diesem Falle ist ein hoher Extractgehalt Veranlassung zu Verdacht. Ausbruchweine sehr guter Lagen enthalten oft 10 bis 12 Proc. Extractgehalt d. h. meistens unvergohrenen Zucker. Dadurch werden die edelsten Weine oft verschlechtert. Wenn der Wein kein Liqueurwein sein soll, so soll er nicht mehr als $^1/_2$ Proc. unvergohrenen Zucker enthalten und älterer noch weniger.

Der Extractgehalt wird am sichersten durch Eindampfen von 10 C. C. Wein in einem sehr flachen Tellerchen rein dargestellt und dann noch warm gewogen. Auch kann man sich dazu des von A. Vogel empfohlenen Austrocknungsröhrchens bedienen, worin man die Stoffe zur organischen Analyse trocken herstellt. Ein Strom von trockner Luft wird durch den Apparat gesaugt, während die Röhre in kochendem Wasser eingetaucht ist. Die Wägung ist hier sehr bequem.

Die Zuckerbestimmung in fertigem Weine hat ihre Schwierigkeit, besonders weil der Gehalt sehr gering ist. Man bestimmt den Zucker durch Kochen mit titrirter alkalischer weinsaurer Kupferoxydlösung, nachdem man zuerst mit Bleiessig die Gerbsäure und andere fremde Stoffe, welche auch Reduction bewirken könnten, gefällt hat (s. Saccharimetrie Bd. VII, S. 17). Oder man bestimmt den Zuckergehalt durch Vergährung. Man lässt 1 Liter Wein mit Hefezusatz bei 25° C. vollständig vergähren und lässt die Kohlensäure durch Barytwasser aufsaugen, treibt zuletzt durch Erwärmen der gegohrenen Flüssigkeit und Durchsaugen von kohlensäurefreier Luft alle Kohlensäure in das Barytwasser. Der kohlensaure Baryt wird gewogen oder titrirt. Sehr umständliche Arbeit.

Den Weinsteingehalt kann man speciell bestimmen, wenn man 100 bis 200 C. C. Wein zur Trockne bringt, in der Platinschale einäschert, mit heissem Wasser auszieht und das kohlensaure Kali mit Zehntelsalpetersäure misst [1]).

Für die Riechstoffe giebt es weder eine Schätzung noch Bestimmung nach Zahlen. Das Geruchsorgan ist der einzige maassgebende Richter.

Die Farbstoffe sind zu wenig bekannt oder richtiger so gänzlich unbekannt, dass es sich von einer Bestimmung derselben nicht handeln kann. Bei rothen Weinen hat man versucht, den rothen Farbstoff der Trauben von anderen rothen Farbstoffen, die häufig zum Färben rother Weine angewandt werden wie den Farbstoff der Malven, der Klatschrosen, Maulbeeren, der Heidelbeeren u. s. w. zu unterscheiden; besonders durch die Reactionen gegen Bleiessig und Alaunlösung mit kohlensaurem Ammoniak, indem Rothwein mit ersterem einen bläulichgrauen, mit dem anderen einen schmutziggrauen Niederschlag giebt. Blume [2]) in Berlin hat in neuester Zeit angegeben, dass der rothe Farbstoff des Weins viel schwerer in Wasser löslich ist, als die Farbstoffe der zum Färben von Wein verwendeten Beeren u. dergl. Man soll daher nach ihm Brotkrume oder einen reinen Schwamm in den Rothwein

[1]) Berthelot und Fleurieu versetzen 10 C.C. Wein mit 25 C.C. Alkohol und ebensoviel Aether; nach 24 Stunden hat sich aller Weinstein bis auf 0,002 Grm. abgesetzt. (Compt. rend. T. LVII, p. 394. — [2]) Elsner's chem.-techn. Mittheilungen 1862 bis 1863; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXX, S. 240.

tauchen, so dass diese Körper sich durch Aufsaugen mit dem Wein füllen; legt man dann die Brotkrume oder den Schwamm auf einen Teller mit Wasser, so färbt sich bei künstlich gefärbtem Rothwein das Wasser sogleich röthlich-violett; bei echtem Rothwein tritt erst nach 15 bis 30 Minuten eine schwache Färbung des Wassers ein. *Mr.*

Weinweinsäure, syn. saures weinsaures Aethyloxyd oder Aetherweinsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 266).

Weiss, spanisches, *Blanc d'Espagne.* So bezeichnet man in Frankreich feingeschlämmte Kreide, in Deutschland das basische Wismuthchlorid oder das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd; man wendet dies Blanc d'Espagne als Schminke an.

Weissarseniknickel oder Weissarsennickel s. Weissnickelkies.

Weissbier, s. unter Bier (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1036).

Weissblech ist verzinntes Eisenblech, s. unter Verzinnen.

Weissbleierz, syn. Cerussit.

Weissbrühe, Gerberbrühe, Gerberfett oder Degras, s. Bd. IV, S. 803 und 808 und 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 384.

Weissbuche s. Buche, weisse, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 549.

Weisseisen, geweisstes oder gefeintes Eisen, Weissmachen, Raffiniren oder Feinen des Roheisens (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1053).

Weisseisen, syn. grelles Roheisen.

Weisserz s. Eisenspath 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 638.

Weisserz wurde sowohl Sylvanit als auch silberhaltiger Arsenikkies genannt.

Weisses Nichts, Nihilum album, s. Zinkoxyd.

Weissfeuer [1]). Feuerwerkssätze, welche angezündet mit weisser Flamme brennen. In den Flammen, Lichter und Sterne genannten Feuerwerkstücken pflegen die Buntfeuer Anwendung zu finden. Die Geschwindigkeit des Abbrennens muss bei den Flammen am geringsten, bei den Lichtern grösser, bei den Sternen am lebhaftesten sein. Darnach ist das Verhältniss des zündenden Theiles des Präparates chlorsaures, überchlorsaures oder salpetersaures Kali zu regeln. Nach Hutstein [2]) ist überchlorsaures Kali weniger gefährlich als chlorsaures Kali.

Die brennbaren Körper der Sätze sind Schwefel, Kohle oder ein organischer Stoff wie Mastix, Schellack, weisses Pech. Kohle brennt sowohl mit salpetersaurem wie mit chlorsaurem Kali schneller ab als Schwefel, ertheilt aber der Flamme die röthlichgelbe Färbung des Holzfeuers; der Schwefel, welcher mit seinem 4fachen Gewicht chlor-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIX, S. 208 u. 296. — [2]) Ebendas. Bd. CXX, S. 394.

sauren Kalis eine schwach gefärbte, mit seinem 3 fachen Gewicht Salpeter eine ungefärbte Flamme giebt, findet die meiste Verwendung. Die Harze färben die Flamme minder als die Kohle, brennen schneller als Schwefel, vergrössern die Flamme, befördern den Zusammenhang der Massen und sind daher namentlich für die Sterne in Gebrauch.

Antimon und Arsen ertheilen den Flammen eine weisse Farbe, ersteres mit einem Stich ins Blaue, letzteres ins Gelbe. Schon deshalb aber besonders wegen der Erzeugung minder schädlicher Dämpfe als das Arsen, wird das Antimon allgemein vorgezogen. Man wendet hier in der Regel nicht metallisches Antimon sondern Schwefel-Antimon (*Antimonium crudnm*) an.

Vorschrift zu weissen Flammen: Salpeter 12, Schwefel 4, Schwefelantimon 1 Theil.

Vorschrift zu weissen Lichtern: Salpeter 4, Schwefel 1, Schwefelantimon 1 Theil.

Vorschrift zu weissen Sternen: Salpeter 32, Schwefel 12, Schwefelantimon 8, Schiesspulver 1 Theil.

Weisse bengalische Flammen:

Salpeter	7	32	32	60	48	Thle.
Schwefel	2	10	8	20	13 1/4	„
Schwefelantimon . .	1	3	12	5	7 1/4	„
Ungelöschter Kalk .	—	4	—	—	—	„
Mennige	—	—	11	—	—	„
zerriebenes Schiesspulver	—	—	—	15	—	„

Man zerreibt die Materialien einzeln zu feinem Pulver und mischt vorsichtig mit hölzernem Spatel auf Papier.

Weissfeuer zur Theaterbeleuchtung: Salpeter 64 oder 76, Schwefel 21 oder 22, zerriebenes Schiesspulver 15, Kohle 2 Theile.

Nach Schwarz [1]) erhält man durch Mischen von Roth- und Grünfeuer (salpetersaurer Strontian und Baryt) blendendweisse Flammen.

Indianisches Weissfeuer zu Signallichten: Salpeter 24, Schwefel 7, Realgar 2 Theile.

Stubenfeuerwerk [2]) (*Bouquet de Perron*): Salpeter 15, Schwefelblüthe 15, Leinöl 10, Schiesspulver 30, Weingeist 8, Campher 2, arabisches Gummi 4 Theile. Der Salpeter, Schwefel und Schiesspulver werden feingepulvert gemischt, das Leinöl, die Lösung des Camphers in Spiritus, des Gummis in Wasser zugesetzt und daraus eine Masse geformt, die man zu einem etwa eine Linie dicken Kuchen auswalzt, in 3 bis 4 Linien grosse Stückchen geschnitten trocknet; entzündet brennen sie mit sehr schöner Flamme.

Weingeistflammen werden durch Osmium schön weiss gefärbt. *V.*

Weissgerberei, (die Darstellung von alaungarem oder weissgarem Leder (s. unter Leder, Bd. IV, S. 805).

Weissglühen s. unter Glühen Bd. III, S. 631.

Weissgold ward früher das Platin wohl genannt, weil es mit dem Gold die Unveränderlichkeit durch Salpetersäure theilt.

1) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 235 u. Bd. CXLIX, S. 77.
2) Ebendas. Bd. CXXXIV, S. 79.

Weissgolderz, syn. **Gediegen-Tellur** (Bd. VIII, S. 526).

Weissgültigerz wurde ausser dem Silberfahlerz oder Freibergit auch der Polytelit genannt, welcher nach den Analysen des von der Grube Himmelfürst bei Freiberg in Sachsen von Klaproth[1]) und des von der Grube Hoffnung Gottes bei Freiberg nach C. Rammelsberg[2]) in die Reihe der Fahlerze zu gehören scheint und ein Bleiantimonfahlerz mit wechselndem Gehalte an Silber mit wenig Eisen und Zink darstellt. Es findet sich derb, eingesprengt und als Anflug, ist sehr feinkörnig, bleigrau, metallisch glänzend, undurchsichtig, hat die Härte = 2,5 und das specifische Gewicht = 5,4 bis 5,7. *K.*

Weissian, syn. **Skolezit**.

Weissigit nannte G. Jenzsch[3]) ein im Amygdalophyr bei Weissig an der Dresden-Bauzener Strasse in den Blasenräumen vorkommendes Mineral, welches nach den Analysen desselben[4]) Orthoklas ist und in Krystallen vorkommt, die zum Theil als Pseudomorphosen nach Laumontit angegeben wurden. Als solche erkannte sie auch R. Blum[5]). Das Mineral ist weiss bis fleischroth gefärbt, hat die Härte = 6,0 und das specifische Gewicht = 2,52 bis 2,55. *K.*

Weissit, nach Graf Trolle Wachtmeister[6]) 53,69 Kieselsäure, 21,70 Thonerde, 8,99 Magnesia, 1,43 Eisenoxydul, 0,63 Manganoxydul, 4,10 Kali, 0,68 Natron, 0,30 Zinkoxyd, 3,20 Wasser und Spuren von Ammoniak und Kalk enthaltend, von Fahlun in Schweden, in Chloritschiefer eingewachsen, ist dem Fahlunit nahe verwandt, bildet undeutliche kleine Krystalle oder ist dicht, hat ebenen Bruch, ist grau bis braun, wachsartig glänzend, hat weissen Strich und das specif. Gewicht = 2,8. *K.*

Weisskraut, s. **Brassica oleracea** (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 339).

Weisskupfer, so ward früher die Legirung von Arsen mit Kupfer (s. unter Kupferlegirungen Bd. IV, S. 726) bezeichnet; jetzt nennt man wohl das Neusilber so, dessen Synonym „*Packfong*“ Weisskupfer bedeuten soll (s. Bd. V, S. 514).

Weisskupfer, syn. **Domeykit** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 483).

Weisskupfereisenkies s. **Weisskupfererz**.

Weisskupfererz, Weisskupfereisenkies, Kupfereisenkies, wurde von Werner ein unvollständig untersuchtes Mineral, welches ehemals auf der Grube Lorenz Gegentrum bei Freiberg in Sachsen vorkam, genannt. Nach der Beschreibung in Hoffmann's Mineralogie Bd. III, 2, S. 131 ist die Farbe ein Mittel zwischen silberweiss und blass messinggelb, mehr oder weniger gelblich anlaufend; der Bruch ist uneben von kleinem und feinem Korne, inwendig glänzt es

[1]) Dessen Beiträge Bd. I, S. 166. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXVIII, S. 515. — [3]) N. Jahrb. f. Min. 1853, S. 396. — [4]) Ebendas. 1854, S. 405 und 1855, S. 800. — [5]) Naturh. Verein in Heidelberg 1860, 21. Dec. — [6]) Pogg. Annal. Bd. XIII, S. 371 u. Bd. XIV, S. 190.

metallisch. Das Mineral ist spröde, hat etwa die Härte = 5,0 bis 6,0 und nach Breithaupt[1]) das specif. Gewicht = 4,4 bis 5,0. Nach dokimastischen Untersuchungen soll es 30 bis 40 Proc. Kupfer und 1 Proc. oder etwas darüber Silber enthalten. Aehnliche Vorkommnisse werden von Kamsdorf in Thüringen, von Frankenberg in Hessen, aus dem Schwarzwald und aus Sibirien angegeben. Auch das von Breithaupt[2]) Kyrosit genannte Mineral von Briccius bei Annaberg in Sachsen ist Weisskupfererz genannt worden, wozu auch die Synonyme Weisskupfereisenkies und Kupfereisenkies gehören. *K.*

Weissliegendes und Grauliegendes werden Sandsteine zwischen dem Rothliegenden und dem Kupferschiefer der Zechsteinformation genannt.

Weissloth oder Weisses Loth nennt man ein Hart- oder Schlagloth, welches eine weisse Farbe besitzt und neben Kupfer Zinn und Zink enthält. Eine gebräuchliche Vorschrift dafür ist 4 Thle. Kupfer, 2 Thle. Zink, 1 Thl. Zinn.

Zum Hartlöthen von Neusilber verwendet man häufig eine nach folgenden Verhältnissen zusammengesetzte Legirung: 2 Thle. Neusilberblech, 3 Thle. Kupfer, 1 Thl. Messingblech, 4 Thle. Zinkschnitzel; leichter flüssig und auch weiss ist die aus 10 Thln. Messingblech, 2 Thln. Zink und 1 Thl. Zinn zusammengeschmolzene Legirung.

Zum Löthen von Silberwaaren dient 1 Thl. Messing mit 2 Thln., für feinste Waaren mit 3 Thln. Silber zusammengeschmolzene Legirung.

Alle diese Legirungen werden, um sie in feinkörniger Gestalt zu erhalten, in Tiegeln geschmolzen, langsam in dünnem Strahl in ein grosses Gefäss, welches mit kaltem Wasser gefüllt ist, gegossen. Dabei erhält man das Wasser in Bewegung, indem man mit einem Reiserbesen darin schlägt und den Strahl von geschmolzenem Metall durch den im Wasser befindlichen Besen sich zu zertheilen zwingt. Durch ein Sieb trennt man die gröberen Stücke, wäscht das feinere sorgfältig mit Wasser und trocknet es rasch anf einer Platte über Feuer. *V.*

Weissmachen oder Feinen heisst bei der Eisenarbeit die Vorbereitung des grauen Roheisens zum Frischen, seine Umwandlung in Weisseisen oder Feineisen.

Weissmetall heisst beim Kupferschmelzen der aus dem gerösteten Rohsteine beim Verschmelzen erhaltene Stein mit etwa 60 Proc. Kupfergehalt.

Weissmetalle heissen auch weisse Metalllegirungen, welche statt Messing benutzt werden, z. B. zu Lagerpfannen u. dergl.; ein solches kürzlich in England patentirtes Metall enthielt 76,1 Zink, 17,5 Zinn, 5,6 Kupfer und Spuren Blei.

Weissnickelerz, syn. Weissnickelkies.

Weissnickelkies wurde früher der Chloanthit genannt und mit ihm diejenigen Mineralvorkommnisse vereinigt, welche derselben Formel NiAs entsprechen, bevor man wusste, dass die Verbindung NiAs dimorph sei. A. Breithaupt[3]) nämlich fand, dass bei dieser Ver-

[1]) Dessen Charakt. S. 253. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LVIII, S. 281. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 184.

bindung analog dem Smaltit und Safflorit Dimorphismus stattfinde, welcher bei mangelnden bestimmbaren Krystallgestalten sich trotz der Uebereinstimmung im Aussehen durch das specifische Gewicht erkennen lasse, indem die tesserale Species, der Chloanthit, welche oft deutliche Krystalle zeigt, leichter sei. Er nannte deshalb ausschliesslich die tesserale Species Chloanthit und behielt für die orthorhombisch krystallisirende Species den Namen Weissnickelkies bei. J. D. Dana[1]) benannte die letztere mit dem Namen Rammelsbergit, damit der früher für beide gebrauchte Name Weissnickelkies nicht zu Verwechselungen führe. Der Rammelsbergit krystallisirt also orthorhombisch und bildet selten kleine prismatische Krystalle, das Prisma ∞ P = 123⁰ bis 124⁰, mit einem Längsdoma combinirt, spaltet auch nach dem Prisma ∞ P und kommt öfterer derb vor, dabei krystallinisch stenglig. Obgleich nun stenglige Vorkommnisse eher bei orthorhombisch-krystallinischen Mineralen vorkommen, als bei tesseralen, so ist dennoch dieses Vorkommen kein charakteristisches Merkmal, um den Rammelsbergit zu unterscheiden, weil wie bei den leicht zu verwechselnden Species Smaltit und Safflorit auch der Chloanthit stenglig vorkommt und somit wesentlich das specifische Gewicht = 7,0 bis 7,2 für den Rammelsbergit entscheidet. Das chemische Verhalten ist das des Chloanthit. Zum Rammelsbergit, der auch Weissarseniknickel genannt wurde, gehört der von Hoffmann[2]) analysirte Weissnickelkies von Schneeberg in Sachsen. *K.*

Weissöl wäre die deutsche Bennenung für Leucol und Leucolin (s. Bd. IV, S. 840 und Chinolin 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1037).

Weissofen, ist ein Flammofen zum Weissen des Eisens.

Weisssieden nennt man bei Silberwaaren das Kochen derselben mit verdünnter Schwefelsäure, nachdem sie vorher an der Luft erhitzt sind; beim Sieden löst die Säure dann das auf der Oberfläche entstandene Kupferoxyd und die Silberoberfläche erscheint daher weisser als vorher (s. Bd. VII, S. 896).

Messing und besonders Stecknadeln werden durch das sogenannte Weisssieden verzinnt, d. h. sie werden mit einer Lösung von Zinnsalz, Weinstein, Alaun und Kochsalz mit Zinn gekocht; in Frankreich soll jetzt dazu eine Lösung von Zinn in Kieselfluorwasserstoffsäure benutzt werden.

Weissspiessglanzerz, syn. Valentinit.

Weissstein, Granulit, Leptinit, eine dem Granit sich anschliessende Gebirgsart, welche eine krystallinisch-körnige gemengte ist, deren wesentliche Gemengtheile Orthoklas und Quarz sind. Sie findet sich massig, geschichtet bis schiefrig (granitartiger, gneissartiger Granulit, Feldspathschiefer) und kann als Granit oder Gneiss betrachtet werden, denen der Glimmer mangelt. An Stelle desselben enthalten dagegen Granulite als Uebergemengtheil Granat, Turmalin oder Disthen, sowie auch selbst Glimmer, wo dann das Gestein wieder Granit oder Gneiss wird. Das relative Verhältniss der wesentlichen Gemengtheile Quarz und Orthoklas ist verschieden, doch herrscht meist der

[1]) Dessen Syst. of Min. T. II, S. 61. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XXV, S. 492.

letztere vor, wie es bei Graniten auch zu sein pflegt, und bisweilen wird das Orthoklas zum Theil durch Oligoklas ersetzt. *K.*

Weisssylvanerz, syn. Sylvanit.

Weisstellur, syn. Sylvanit.

Weisstellurerz, syn. Sylvanit.

Weizen, *wheat*, *froment*. Die Gattung Weizen (*Triticum*) zerfällt in zwei Untergattungen, den eigentlichen Weizen und den Spelt. Die einzelnen Arten des eigentlichen Weizens sind der gemeine W. (*T. vulgare* Vill.), der Bartweizen (*T. durum* Desf.) und der polnische W. (*T. polonicum* L.). Jede dieser Arten zeigt wieder eine grosse Anzahl durch Cultur, Bodenbeschaffenheit und Klima hervorgerufene Spielarten [1]). Beim Spelt werden unterschieden der eigentliche Spelt auch Vesen genannt (*T. Spelta* L.), der Emmer (*Tr. amylaceum* Ser.) und das Einkorn (*T. monococcum* L.).

Die Körner der Triticum-Arten, da sie die Eiweisskörper und löslichen Kohlenhydrate u. s. w. in einem für die Ernährung sehr günstigen Verhältnisse enthalten, sind unsere wichtigsten Brotfrüchte. Diese Bedeutung drückt sich auch in den zahlreichen Analysen aus, welche wir nicht nur über ihre näheren Bestandtheile [2]), sondern auch über die Zusammensetzung ihrer Asche [3]) besitzen.

[1]) Eine genaue botanische Uebersicht der Gattungen, Arten und Varietäten der Cerealien überhaupt, sowie des Weizens insbesondere, giebt Bibra in seinem Buche, die Getreidearten und das Brot, Nürnberg 1860, S. 101 bis 134.

[2]) A. Vogel, Schweigg. Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. XVIII, S. 381. — Fuss, Ebendas. Bd. LXIV, S. 325. — Saussure, Ebendas. Bd. LXIX, S. 189; Bibl. univers. 1833, p. 200. — Boussingault, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXV, p. 301; Ebendas. [3.] T. I, 225; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 88; Econom. rur. édit. deuxième, Vol. I, p. 284. — Hermbstaedt, Annal. d. Landw. von Wägelin, Bd. XIX, S. 41 u. Bd. XXII, S. 1. — Lampadius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 257. — Schlossberger, Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 451. — Rau, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 108; Chem. Centralbl. 1850, S. 812. — Siegert, landw. Versuchsstationen Bd. III, S. 128. — Barral, Compt. rend. T. LVI, p. 834; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXX, S. 137. — Proust, Annal. de chim. et de phys. T. V, p. 340. — N. E. Henry, Journ. de pharm. T. VIII, p. 51. — Vauquelin, Journ. de pharm. T. VIII, p. 353; Schweigg. Journ. f. Phys. u. Chem. Bd. XXXVI, S. 223. — Fourcroy u. Vauquelin, Berz. Lehrb. 4. Aufl. Bd. VII, S. 598. — Péligot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIX, p. 5; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXI, S. 446. — Fehling u. Faisst, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIV, S. 223; Chem. Centralbl. 1852, S. 681. — Reiset, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 22; Chem. Centralbl. 1854, S. 145. — Millon, Compt. rend. T. XXXVIII, p. 12, 85 et 119; Chem. Centralbl. 1854, S. 111, 134 u. 141. — Pierre, Compt. rend. T. XLI, p. 47. — Polson, chem. Gaz. 1855, p. 211; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 320. — Poggiale, Journ. de pharm. [3.] T. XXX, p. 180 et 225; Chem. Centralbl. 1856, S. 753; Compt. rend. T. XLIX, p. 128; Chem. Centralbl. 1859, S. 406. — Lawes u. Gilbert, Chem. Soc. Qu. Journ. Vol. X, part I, p. 269; Journ. of Agricult. Soc. of Engl. Vol. XVII, part II. — W. Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CL, S. 129; Chem. Centralbl. 1851, S. 339. — A. C. Ondermanns, Bibra's Getreidearten etc. S. 283. — Schulze, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 182. — Bibra, Getreidearten etc. S. 246. — Zöller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 29; Münchener Ergebnisse etc. Heft II, S. 108; Münchener Ergebnisse etc., München bei Cotta, Heft III, S. 155.

[3]) H. Davy, Scherer's Journ. Bd. III, S. 75. — H. Schrader, Gehlen's Journ. Bd. III, S. 525. — Fresenius u. Will, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 363. — Boussingault, Ebendas. Bd. L, S 393. — Bichon, Ebendas. Bd. L,

100 Theile lufttrockene Weizenkörner enthalten:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Wasser	14,6	13,6	14,6	15,2	13,2	13,9	13,2	13,2	14,5	13,5	15,2	14,8
Fett	1,0	1,1	1,3	1,5	1,2	1,0	1,2	1,5	1,1	1,1	1,8	1,9
Fibrin, Pflanzenleim, Caseïn	8,3	10,5	8,1	12,7	10,0	8,7	16,7	19,8	11,8	19,1	8,9	12,2
Albumin	2,4	2,0	1,8	1,6	1,7	1,9	1,4	1,7	1,6	1,5	1,8	1,4
Dextrin und Zucker	9,2	10,5	8,1	6,3	6,8	7,8	5,9	6,8	5,4	6,0	7,3	7,9
Stärkmehl	62,7	60,8	66,1	61,3	67,1	66,7	59,7	55,1	65,6	58,8	63,6	57,9
Cellulose	1,8	1,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	2,3
Asche	—	—	—	1,4	—	—	1,9	1,9	—	—	1,4	1,6

	13	14	15	16	17	18	19
Wasser	12,18	14,5	—	—	13,46	14,03	13,93
Stickstoffhaltige Stoffe [1]) .	10,34	14,4	13,24 [2])	12,59 [2])	13,54	12,95	12,43
Fett	2,30	1,9	81,95	82,12	1,24	1,14	1,13
Stärke und Dextrin . . .	65,44	63,3			63,76	64,78	65,39
Cellulose	7,85	4,2	2,84	3,32	4,28	3,78	3,18
Asche	1,89	1,7	1,97	1,97	1,93	1,90	1,83

	20	21	22	23	24	25
Wasser	13,92	13,71	13,93	13,92	13,90	13,95
Stickstoffhaltige Stoffe [1]) .	13,20	12,82	12,69	12,75	12,62	12,75
Fett	1,28	1,24	1,25	1,40	1,17	1,38
Stärke und Dextrin . . .	64,70	66,00	64,42	66,14	65,47	65,58
Cellulose	3,38	2,90	3,68	3,01	3,11	3,20
Asche	1,88	1,84	1,89	1,78	1,80	1,82

[1]) Aus dem Stickstoffe berechnet. [2]) Kleber.

Nr. 1 bis 12 Analysen von Péligot; 1. weisser niederländischer Weizen (1841); 2. bunter Weizen (1843); 3. weisser *Toucelle* aus der Provence (1842); 4. Odessa-Weizen aus Polen; 5. *Blé Hérison* (1842); 6. *Poulard roux* (1840); 7. *Poulard bleu conique.* Sehr trockenes Jahr (1846); 8. Polnischer Weizen (1844); 9. Ungarischer Weizen (1845); 10. Aegyptischer Weizen; 11. Spanischer Weizen; 12. Tangarog-Weizen. — Nr. 13 und 14 analysirt von Poggiale; 13. rother Beheri-Weizen aus Aegypten; 14. Durchschnittsanalyse verschiedener Weizenkörnersorten. — Nr. 15 und 16 Analysen von Fehling und Faisst, auf Trockensubstanz bezogen; 15. Winterweizen von Hohenheim (1850), sein Wassergehalt 14,78 Proc.; 16. Winterigelweizen von Hohenheim (1851), Wassergehalt 16,08. — Nr. 17 bis 25 Analysen von Ph. H. Zöller; bayerischer Weizen von Bogenhauser Thon-

S. 418. — Erdmann-Schmidt, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 40 — J. Th. Way u. G. Ogston, Journ. of the Royal Agricult. Soc. of Engl. Vol. VII, part II, p. 593; Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849, Tab. C. u. D. — Weber, Pogg. Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. LXXVI, S. 338. — Bär, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXI, S. 267. — Th. J. Herapath, Journ. Royal Agric. Soc. of Engl. Vol. XI, part I, p. 93. — Lawes u. Gilbert, Ebendas. Vol. XVII, p. II. — Bibra, l. c., S. 272. — Zöller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 29 u. Münchener Ergebnisse etc. Heft III, S. 153. — Asche von gesundem und brandigem Weizen, Petzhold, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 48.

boden; 17. Saatfrucht; 18. Ungedüngt; 19. Mit Guano gedüngt; 20. Mit schwefelsaurem Ammoniak gedüngt; 21. Mit schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz gedüngt; 22. Mit Holzasche gedüngt; 23. Mit Chilisalpeter gedüngt; 24. Mit phosphorsaurem Ammoniak und Kochsalz gedüngt; 25. Mit gedämpften Knochenmehl gedüngt.

Aschen-Zusammensetzung.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Aschen-Procente[1]) . .	—	—	—	—	1,81	1,51	1,48	1,72	1,84	1,71	1,76	1,73
In 100 Th. Asche:												
Kali	25,90	20,80	30,17	6,43	33,15	33,00	27,06	32,24	29,92	34,51	32,14	31,18
Natron . . .	0,44	15,01	—	27,79	—	2,07	4,00	4,06	6,08	1,87	2,14	2,42
Kalk	1,92	1,83	2,76	3,91	3,20	2,82	4,29	2,06	1,83	1,80	8,21	1,50
Magnesia . .	6,27	9,12	12,08	12,91	12,71	13,99	13,59	10,94	12,43	11,69	9,67	12,35
Eisenoxyd . .	1,33	1,29	0,28	0,50	0,60	—	1,36	2,04	1,76	0,29	0,08	0,22
Schwefelsäure	—	—	—	0,27	0,24	0,48	1,91	0,32	0,59	0,21	Spur	0,61
Kieselsäure . .	3,37[2])	0,15	—	0,42	2,84	1,41	5,91	2,28	4,43	5,63	3,29	5,32
Phosphorsäure	60,39	46,91	43,89	46,14	47,00	46,18	41,22	45,73	45,30	43,98	44,44	46,49
Chlornatrium .	—	—	—	—	—	—	0,55	0,27	0,64	—	—	—

	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Aschen-Procente[1]) . .	1,65	1,71	1,73	1,61	1,60	1,73	1,84	1,81	1,55	1,97	1,50	1,70
In 100 Th. Asche:												
Kali	28,89	30,94	29,91	30,13	30,02	26,70	34,26	29,76	32,39	36,60	30,30	35,77
Natron . . .	1,40	1,28	1,87	1,25	3,82	2,12	4,53	5,26	2,32	0,53	1,00	9,06
Kalk	6,76	3,72	3,39	6,87	1,15	6,78	3,21	2,88	3,47	4,34	3,17	2,05
Magnesia . .	13,06	12,74	14,05	11,46	13,39	12,76	9,56	11,06	13,94	11,12	14,28	14,09
Eisenoxyd . .	0,11	1,40	0,67	0,07	0,91	2,32	2,06	0,23	0,97	1,18	0,89	Spur
Schwefelsäure	1,55	—	—	0,07	—	0,24	0,32	0,11	0,35	0,18	—	0,24
Kieselsäure .	2,55	1,34	2,63	2,76	3,89	2,05	5,46	2,23	3,05	4,97	4,48	4,00
Phosphorsäure	45,64	48,53	47,44	47,38	46,79	46,99	40,57	48,21	43,47	41,03	45,80	34,44
Chlornatrium .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35
Aschen-Procente[1]) . .	1,93	1,90	1,83	1,88	1,84	1,89	1,78	1,80	1,82	1,40	1,70
In 100 Th. Asche:											
Kali	25,04	27,66	28,03	28,16	28,21	29,25	28,31	28,22	28,77	35,38	35,30
Natron . . .	1,56	2,12	2,99	2,67	3,00	2,00	4,06	3,08	2,47	4,00	5,38
Kalk	2,97	2,65	2,42	2,36	2,46	2,31	2,09	2,42	2,07	5,72	3,21
Magnesia . .	12,62	12,02	11,77	11,43	11,54	11,40	10,68	11,10	11,03	12,93	13,09
Eisenoxyd . .	0,64	0,52	0,48	0,52	0,51	0,57	0,59	0,56	0,53	1,92	1,50
Schwefelsäure	2,30	2,21	1,99	2,43	1,97	2,17	2,22	2,20	2,33		
Kieselsäure .	2,14	2,05	1,94	1,89	1,95	2,06	1,80	1,73	1,99	0,80	0,80
Phosphorsäure	50,97	50,06	49,66	49,90	49,56	49,53	49,55	49,99	50,15	39,25	40,72
Chlor	0,67	0,71	0,72	0,64	0,80	0,71	0,70	0,71	0,67	—	—

[1]) Der lufttrockenen Substanz. — [2]) und Sand.

Nr. 1. Analyse von Erdmann. — Nr. 2 und 3 Analysen von Fresenius und Will; Nr. 2 rother W., Nr. 3 weisser W. — Nr. 4 Holländischer Weizen von Bichon analysirt. Nr. 5 bis 24 Analysen von Th. Way und G. Ogston; Nr. 5 bis 11 *Hopeton wheat*; Nr. 12, 13 und 14 *Creeping wheat*; Nr. 16 bis 18 *red-straw white wheat*; Nr. 19 *old red Lammes wheat*; Nr. 20 *spalding wheat*; Nr. 21 französischer W.;

Nr. 22 egyptischer W.; Nr. 23 W. von Odessa; Nr. 24 W. von Marianopel. — Nr. 25 bis 33 Analysen von Zöller; die Nummern bezeichnen die nämlichen, oben unter Nr. 17 bis 25 angeführten Weizensorten.

Nr. 34 u. 35 Speltanalysen von Bibra; 34 aus dem Ries, Thonboden, Stalldüngung; 35 von Mörlach, sandiger Thonboden, Stalldüngung.

Das Weizenkorn hat ein specifisches Gewicht nach Bibra [1]) von 1,32 bis 1,6; das absolute Gewicht von 20 Körner beträgt zwischen 0,36 bis 1,30 Grm. — Anatomisch besteht das Weizenkorn aus den Fruchthüllen und dem Mehlkörper. Die äusserste Hülle des Korns ist derbe lederfarbige Holzsubstanz, welche sich ziemlich leicht vom Korn abziehen lässt, die beiden anderen Hüllen sind ungefärbt, sehr zart und schwierig vom Korn zu trennen. Poggiale [2]) konnte die oberste Hülle der benetzten Körner leicht entfernen; ihr Gewicht betrug 3,5 Proc. von dem der Körner. Die Hüllen enthalten keinen Kleber und kein Fett, verlieren durch siedendes Wasser 3,8 Proc., zeigen 2,12 Proc. Asche und 3,4 Proc. einer nicht ernährungsfähig wirkenden stickstoffhaltigen Substanz. — Bei der Mehlbereitung aus Weizenkörnern werden gleichfalls die Fruchthüllen von dem Mehlkörper getrennt; allein hier ist eine genaue Trennung unmöglich, und je nach der schlechteren oder besseren Construction der Mühlen, wird eine grössere oder geringere Menge der Mehlsubstanz — und zwar der kleberreichsten, da der Kleberreichthum des Korns von Innen nach Aussen zunimmt [3]) — an den Fruchthüllen hängen bleiben. In Wirklichkeit enthält denn auch die Kleie viel nährende Stoffe; sie soll ausserdem nach Mouriés einen eigenthümlichen Körper enthalten, welcher die Fähigkeit besitzt, Stärkmehl in Zucker und Dextrin zu verwandeln [4]).

Der Wasser-Gehalt der lufttrockenen Weizenkörner ist sehr constant (Péligot. Mayer. Zöller). Reiset [5]) fand die Wassermengen in dem Weizen von 12 bis 19 Proc. verschieden. Nach Millon [6]) hängt der Wassergehalt der Körner vom Feuchtigkeitsgehalt der Luft ab. Nach Reiset ist der Einfluss nasser Jahrgänge auf den Wassergehalt der Körner ein geringer, indem die Feuchtigkeit vorzugsweise in die Hülle, nicht aber in die Mehlsubstanz dringt. Bei Untersuchung des Weizens vom trockenen Jahre 1849 und des vom nassen Jahre 1850 zeigte letzterer sogar einen geringeren Feuchtigkeitsgehalt. — Die Wassermenge der Weizenkörner ist ferner bedingt durch ihre dickeren oder

[1]) Bibra, a. a. O. S. 248. — Ueber den Einfluss der Form der Körner, des Stickstoffgehaltes und der Wassermenge auf das specifische und absolute Gewicht derselben vergl. Reiset, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 22.

[2]) Poggiale, Journ. de pharm. [3.] T. XXX, p. 180 et 255.

[3]) Payen, Knapp's chem. Technologie Bd. II, S. 56.

[4]) Fürstenberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 418; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 195; Péligot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIX, p. 5. — Millon, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXVI, p. 5. — Dubois, Journ. de pharm. [3.] T. XVIII, p. 47. — Kekulé, Liebig's Chem. Briefe 4. Aufl. Bd. II, S. 169. — Poggiale, Compt. rend. T. XXXVII, p. 171; Chem. Centralbl. 1853, S. 615. — Mouriés, Compt. rend. T. XXXVII, p. 351 et 775, T. XXXVIII, p. 505, T. XLVIII, p. 431, T. XL, p. 462; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 141. — Ondermans, Repert. chim. appleg. T. I, p. 185. — Bibra, l. c. S. 211 u. S. 280 (Weizenkleie). — Horsford, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 171. — Procker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 219. — Bibra, a. a. O. S. 193 u. 280 (Weizenmehl).

[5]) Reiset, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 22.

[6]) Millon, a. a. O. p. 12 and 85.

dünneren Fruchthüllen, sie steht zuletzt mit dem Entwickelungsgrade des Kornes in Beziehung, je mehr dieses ausgebildet desto grösser der Wassergehalt und umgekehrt. — Hinsichtlich der Vergrösserung des Körner-Volums durch einen erhöhten Wassergehalt, haben Reiset, Payen und Péligot [1]) gefunden, dass mit 15 Proc. Wasser angefeuchtete Weizenkörner eine Volumvergrösserung von 30 bis 35 Proc. erfuhren, dass also in praxi ein hoher Feuchtigkeitsgehalt viel mehr beim Messen als beim Wiegen in Frage kommt.

Der Aschengehalt der Weizenkörner ist ebenfalls nur in engen Grenzen wechselnd; nach Zöller [2]) ist derselbe, sowie die Aschenzusammensetzung selbst, bei Auswahl gleich gut entwickelter Körner und gehöriger Reinigung derselben constant. Ueberhaupt scheint die sich in vielen Analysen ausdrückende Verschiedenheit der quantitativen Aschenzusammensetzung, und selbst die des organischen Bestandes eines und desselben Pflanzenorganes, oft viel weniger durch Bodenverhältnisse, Klima und Spielart bedingt, als vielmehr durch die unrichtige und sorglos geschehene Auswahl des Untersuchungsmaterials [3]). Bezüglich des Verhältnisses der Phosphorsäure und der Basen, entspricht dieses sauren Salzen, und in der That finden sich auch in der Asche meta- und pyrophosphorsaure Salze [4]).

Ueber den wechselnden Gehalt der Körner an Cellulose, Fett und Stärke geben die Analysen genügende Auskunft. Beziehungen zwischen Fett und Cellulose und einzelnen Aschenbestandtheilen, ausgedrückt durch constante Verhältnisse, sind bis jetzt nicht festgestellt; es lässt sich hier nur aussagen, dass ähnlich wie bei der Gerste [5]), die unvollkommen ausgebildeten Körner den höchsten Gehalt an Cellulose zeigen, und diesem ein höherer Kalk- und Kieselsäuregehalt und eine verminderte Kalimenge in der Asche entspricht. Ob, wie bei der Gerste, sich in den verschiedenen Weizenkörnersorten gleichfalls ein bestimmtes Verhältniss zwischen Alkalien und Stärke findet, ist, trotz aller Wahrscheinlichkeit, bis jetzt nicht ermittelt. — Péligot's [6]) Versuche erweisen in verschiedenen Weizensorten einen Gehalt von 5,9 bis 10,5 Proc. Gummi [7]) und Zucker; Polson [8]) findet Zucker und Gummi: in altem amerikanischen Weizen 3,8 Proc., in neuem schottischen Weizen 5,3 Proc.; Vauquelin [9]) erwähnte gleichfalls einer 8,5 Proc. betragenden Menge zuckeriger Substanz im Weizenkorn; das Vorhandensein löslicher Kohlenhydrate im Weizen scheint durch diese Analysen vollkommen constatirt.

Die stickstoffhaltigen Bestandtheile des Weizenkorns sind in Wasser lösliche das Eiweiss, und in Wasser unlösliche der Kleber [10]).

[1]) Payen und Péligot, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 218. — [2]) Zöller, Münchener Ergebnisse etc. Heft III, S. 154. — [3]) Liebig, Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur etc. 8. Aufl. 1864, Bd. I, S. 338 — [4]) Erdmann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 355. — [5]) Zöller, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 29. — [6]) A. a. O. — [7]) Das Gummi des Weizenmehls enthält nach Bibra (a. a. O. S. 282) getrocknet 5,24 Proc. Asche, und in 100 Thln. Asche: 38,0 Kali, 7,73 Magnesia, 12,04 Kalk, 42,23 Phosphorsäure. — [8]) A. a. O. — [9]) A. a. O.

[10]) Vgl. die Péligot'schen Analysen bezüglich der Mengen löslicher und unlöslicher Stickstoffsubstanz im Weizenkorn. — Nach Bibra ist es unmöglich durch Auskneten, welches doch die zweckmässigste Methode ist, mehr als 2/3 des vorhandenen Klebers zu gewinnen; das andere Drittheil ist mit der aus dem Mehlkörper ausgewaschenen Stärke vermischt, und es existirt kein Mittel es exact davon zu trennen.

Bibra [1]) hat den Kleber, aus feinem Weizenmehl dargestellt und durch Behandeln mit heissem Alkohol quantitativ in seine Bestandtheile zerlegt. Den in heissem Alkohol unlöslichen Rückstand führt er als Pflanzenfibrin auf, den sich beim Erkalten des Alkohols ausscheidenden Theil als Pflanzencaseïn und den in kaltem Alkohol gelöst bleibenden als Pflanzenleim. Durch Behandeln mit Aether wurden diese Stoffe von ihrem Fettgehalt [2]) befreit. Auf diese Weise analysirt, sind 100 Theile Kleber zusammengesetzt:

	Kleber aus Kaisermehl.				Aus geringem Mittelmehl.		Aus verschiedenen feinen Weizenmehlen.			Aus feinem Speltmehl.		
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII
Pflanzenfibrin	70,95	71,55	69,40	70,48	81,61	78,62	71,29	70,73	71,20	70,22	71,40	71,90
Pflanzenleim	14,40	16,00	17,57	16,92	7,54	8,35	19,56	13,64	15,43	16,53	15,36	17,20
Pflanzencaseïn	8,80	6,53	7,30	6,33	3,85	4,88	4,01	9,35	7,40	7,08	7,20	6,29
Fett	5,85	5,92	5,73	6,27	7,00	8,15	5,14	6,28	5,97	6,17	6,24	4,61

Der Aschengehalt des Klebers beträgt nach Kekulé [3]) 1,0 bis 1,25 Proc., nach Bibra für Trockensubstanz 3,21 Proc. Ferner enthalten nach Bibra das bei 100° C. getrocknete Fibrin des Weizenmehls 3,65 Proc. Asche, der Pflanzenleim desselben 3,90 Proc., das Caseïn 8,77 Proc. und das Weizenalbumin 3,28 Proc. Asche.

100 Theile kieselsäure- und sandfreie Asche enthalten:

	Kleber.		Fibrin.	Pflanzenleim.
	I.	II.	III.	IV.
Kali	7,87	9,33	6,03	15,73
Natron	2,14	50,85	—	—
Magnesia	12,08	8,55	7,33	4,58
Kalk	17,31	24,74	30,97	27,43
Phosphorsäure	52,08	50,85	52,40	51,16
Eisenoxyd . . .	7,13	6,53	3,27	1,10
Schwefelsäure .	0,69			
Chlor	0,09	—	—	—

I Analyse von Kekulé; II, III u. IV Analysen von Bibra.

Eine grosse Anzahl directer Stickstoffbestimmungen geben Aufschluss über die Schwankungen im Stickstoffgehalte der Weizenkörner. Nach Bibra [4]) zeigt von den süddeutschen Weizensorten der Wunderweizen von Lichtenhof den höchsten 2,85 Proc., der Sommerweizen von Trautskirchen den niedrigsten 1,55 Proc. Stickstoffgehalt. Im norddeutschen Weizen betrug das Stickstoffmaximum 2,92 Proc. (Wunderweizen von Eldena), das Minimum 1,57 Proc. (Preisweizen von Oxford). Lässt man bei Berechnung des Mittels die Zahlen über 2,5 und unter 1,7 unberücksichtigt, so enthält der deutsche Weizen im Mittel 2,24 Proc. Stickstoff, welche Zahl der von Mayer berechneten

[1]) Bibra, a. a. O. S. 148. — [2]) Bekanntlich enthält der abgeschiedene Kleber die Hauptmenge des Fettes, welches im Weizenkorne vorhanden ist. — Ueber den Einfluss des Fettes auf die Zusammensetzung des Klebers vergl. Péligot, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIX, p. 5. — [3]) Kekulé, Liebig's Chem. Briefe 4. Aufl. Bd. II, S. 167. — [4]) Bibra, a. a. O. S. 248.

(2,2 Proc.) gleichkommt. — Für Weizen aus Schottland ergiebt sich als mittleren Stickstoffgehalt (13 Analysen) 2,01 Proc. — Spanischer Weizen zeigt im Mittel von 8 Analysen 2,1 Proc. Stickstoff. Eine Sorte jedoch, welche übrigens bei der Mittelzahl-Berechnung nicht berücksichtigt wurde, enthielt 3,86 Proc. Stickstoff; sie stammte von den Balearischen Inseln. — Den höchsten Gehalt an Stickstoff zeigte der russische Weizen, im Mittel 2,34 Proc. Weizen von Samara (prachtvolle Körner) hingegen gab 3,47 Proc. und solcher aus Sibirien 2,65 Proc. Stickstoff. — Nach Reiset enthält der französische Weizen 2,08 Proc. Stickstoff, nach Péligot 2,1 Proc. — Am geringsten ist der Stickstoffgehalt des Weizens aus Egypten = 1,47 Proc. und aus Australien 1,60 Proc.[1]).

Ueber das constante Verhältniss zwischen Phosphorsäure und Stickstoff in den Weizenkörnern hat Mayer[2]) zahlreiche Versuche unternommen; sie ergaben das Verhältniss von 1,00 Phosphorsäure auf 2,04 Stickstoff. Nach Siegert[3]) ist das Verhältniss zwischen Stickstoff und Phosphorsäure im Weizenkorn, je nach der Düngung, etwas schwankend, jedoch sind die Schwankungen nur gering.

Hermbstädt[4]) stellte zuerst Versuche an über den Einfluss stickstoffhaltiger Düngemittel auf den Kleber- und Eiweissgehalt der Weizenkörner. Die Erhöhung, welche der Klebergehalt der Weizenkörner, durch Düngung der Weizenpflanze mit stickstoffreichen (und phosphorsäurereichen) Düngemitteln erfuhr, war nach Hermbstädt eine sehr bedeutende. Durch Düngung mit Menschenharn sollten die Körner in 100 Theilen 36,7 Kleber und Eiweiss und 43,98 Stärke u. s. w. enthalten und 14 fältigen Ertrag liefern, bei Anwendung von Stallmist wurde nur 7 fältiger Ertrag gewonnen und 100 Körner enthielten 13,86 Kleber und Eiweiss, aber 68,26 Proc. Stärke. Boussingault[5]) bestätigte die Hermbstädt'schen Versuche, indem er anführte, dass Weizen in freiem Felde nur 14,3 Eiweiss und Kleber, in stark gedüngtem Gartenboden dagegen 21,94 Proc. enthalten habe. Mit den Angaben Hermbstädt's — dessen Zahlen von verschiedener Seite als fehlerhaft[6]) erkannt wurden — und Boussingault's, stimmen die neueren Untersuchungen[7]) nicht überein; vielmehr erweisen diese, dass bei der verschiedensten Düngung der überhaupt nur in engen Grenzen schwankende Stickstoffgehalt der Weizenkörner nicht entfernt im Verhältnisse stehe zum Stickstoffgehalt der Düngemittel, wenn auch diese nach den Versuchen von Siegert einen erhöhenden Einfluss übten. Dagegen giebt wieder Barral[8]) an, dass es ihm gelungen sei, durch verschiedene Düngung den Stickstoffgehalt der Körner derselben Weizenart, sowie den Ertrag, im Verhältniss von 1 : 2 zu steigern. Auch er behauptet wie Hermbstädt, bei verhältnissmässig geringem Ertrag sei der Procent-Gehalt an stickstoffhaltigen Bestandtheilen auch der geringste und umgekehrt.

[1]) Die Beziehungen zwischen Stickstoffgehalt der Körner und deren Ausbildung, ferner diejenigen zwischen specifischem und absolutem Gewicht, Wassergehalt, Aschenmenge etc. und dem Stickstoffe, s. in den citirten Abhandlungen von Bibra, Reiset u. Millon. — [2]) Mayer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI. S. 129. — [3]) Siegert, landwirthsch. Versuchsstationen Bd. III, S. 128. — [4]) Hermbstädt, a. a. O. u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IV, S. 277. — [5]) Boussingault, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. I, p. 225. — [6]) Rau, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIV, S. 108. — [7]) Schlossberger, Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 451; Zöller, Münchener Ergebnisse etc. Heft III, S. 154; Siegert, a. a. O. — [8]) Barral, Compt. rend. T. LVI, p. 834; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXX, S. 137.

Das Weizenstroh [1]) enthält im lufttrockenen Zustande zwischen 9 bis 13 Proc. Wasser, 5 bis 7 Proc. Asche [2]) und 0,3 bis 0,45 Stickstoff. Anderson [3]) analysirte das Stroh von rothem und weissem Weizen, in ersterem fand er 13,34 Wasser, 1,50 eiweissartige Stoffe, 6,80 Asche und 78,36 sonstige Bestandtheile, in letzterem 11,23 Wasser, 1,37 eiweissartige Substanz, 7,98 Asche und 79,42 sonstige Bestandtheile. Wurtz [4]) fand im Stroh von gesundem wie von brandigem Weizen auf 100 Thle. aschenfreier Trockensubstanz: 46,6 Kohlenstoff und 6,1 Wasserstoff; im erstern 0,38 im letztern 0,82 Stickstoff.

Von den das Stroh betreffenden Aschen-Analysen [5]) führen wir die nachstehenden an.

	I	II	III	IV	V	VIa.	VIb.	VII
Aschen-Procente [1]) . .	5,48	—	—	—	—	4,20	9,45	—
100 Thle. Asche enthalten:								
Kali	10,05	11,79	10,03	12,76	9,47	17,98	9,14	11,76
Natron	6,44	—	0,85	0,68	1,39	2,47	1,79	—
Kalk	6,95	6,96	4,44	3,53	7,34	7,42	1,88	6,82
Magnesia	3,31	1,45	3,27	3,29	3,53	1,94	1,27	3,62
Eisenoxyd	1,75	0,73	1,54	0,14	1,11	0,45	0,37	0,54
Schwefelsäure	2,24	4,45	5,59	3,31	2,28	3,09	—	2,23
Kieselsäure	60,62	69,36	67,10	70,50	71,49	63,89	81,22	66,13
Phosphorsäure . . .	6,35	5,24	7,05	5,77	3,37	2,75	4,31	8,85
Chlor	2,29	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—

[1]) Der lufttrockenen Substanz.

Nr. I Weizenstroh von Lehmboden nach Zöller. — Nr. II bis VII Analysen von Way und Ogston, sie entsprechen den Nummern 10, 11, 15, 16, 17 und 18. — Sämmtliche Analysen beziehen sich auf Stroh mit Spreu, nur Analyse VIa. ist reines Stroh, VIb. Spreu.

Der mittlere Ertrag einer Hectare beträgt an Weizenkorn und Stroh in Kilogrm.:

	Ertrag.	Hauptbestandtheile der lufttrockenen Ernte:						
		Stickstoff.	Cellulose.	Stärke u. Gummi etc.	Fett.	Phosphorsäure.	Kali.	Kieselsäure.
Körner . . .	2000	40,1	68,0	1202,8	25,0	19,1	10,8	3,9
Stroh . . .	5000	21,0	2220,0	1650,3[1])	—	18,3	29,1	174,5
Zusammen	7000	61,1	2288,0	2853,1	25,0	37,4	39,9	178,4

[1]) Lösliche stickstofffreie Substanz.

Z.

[1]) Pierre, Annal. d'agric. franc. T. VI, p. 385; Compt. rend. T. XLI, p. 566. — Zöller, Münchener Ergebnisse etc. Heft III, S. 154. — Siegert, a. a. O. S. 141. — Way u. Osten, a. a. O. — Henneberg u. Stohmann, Journ. f. Landw. 1859, S. 324; 1860, S. 387. — [2]) Der Aschengehalt des Strohes und der Spreu ist verschieden; nach Way u. Ogston enthält die Spreu zwischen 8 bis 15 Proc. Asche. — [3]) Anderson, Transact. Highl. Soc. 1851 u. 1853; Chem. Centralbl. 1853, S. 331. — [4]) Wurtz, Henneberg's Jahresber. f. Landwirthschaft 1853, S. 186.

[5]) Weber, Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. LXXVI, S. 338. — Baer, Archiv d. Pharm. [2.] Bd. LXI, S. 267. — Petzholdt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 361. — Way u. Ogston Journ. of the Royal Agric. Soc. of Engl. Vol. VII, p. II, p. 593 bis 678. — Zöller, a. a. O. S. 155.

Wellenkalk ist Kalkstein der unteren Abtheilung der Muschelkalkformation genannt worden, weil derselbe dünn geschichtet vorkommt und die Schichten auf ihrer Oberfläche durch wulstförmige Bildung eine wellenförmige runzliche Beschaffenheit haben.

Weltauge oder Hydrophan wird mancher sogenannte gewöhnlich weisse Halbopal genannt, welcher Wasser stark einsaugt und dadurch durchscheinend wird oder selbst Farbenspiel zeigt. Klaproth [1]) analysirte einen solchen Hydrophan aus Sachsen, welcher 93,12 Kieselsäure, 1,6 Thonerde, 5,25 Wasser nebst anderen flüchtigen, entzündlichen Theilen enthielt. — Wird solcher Opal in Wachs getränkt, so heisst er Pyrophan und zeigt ähnlich grössere Durchscheinheit, so lange er warm ist. Beim Erstarren des Wachses wird er undurchsichtig. *K.*

Welter's Bitter, syn. Trinitrophenylsäure, s. unter Phenylsäure (Bd. VI, S. 105).

Welter's Sicherheitsröhren, s. unter Sicherheitsröhren (Bd. VII, S. 853).

Weltzienit hat Haidinger das von Weltzien dargestellte Teträthylammoniumtrijodid genannt (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 293).

Werkblei heisst das unmittelbar aus den Bleierzen erhaltene unreine Blei (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 35).

Wermuth. *Artemisia Absinthium.* Die Pflanze enthält neben Wermuthbitter (s. d.) ätherisches Oel und eine Säure (s. Wermuthsäure). Nach Tichanowitsch [2]) enthält sie ein in Alkohol und Aether lösliches Harz neben Wermuthbitter Bernsteinsäure Aepfelsäure und eine der Catechugerbsäure ähnliche Gerbsäure. Das Harz findet sich zu allen Zeiten und in verschiedenen Theilen der Pflanze; Gerbsäure (aber weder Aepfelsäure noch Bernsteinsäure) findet sich besonders in der im Mai und auch im Juni gesammelten Pflanze; im Juli enthält die Blüthe nur Aepfelsäure, das Kraut Aepfelsäure und Bernsteinsäure.

Wermuthbitter, syn. Absinthiin. Dieser Körper, der schon früher (2. Aufl. Bd. I, S. 16) beschrieben wurde, ist erst in neuester Zeit wie es scheint rein von Kromeyer [3]) dargestellt, seine Formel ist nach ihm $C_{40}H_{29}O_9$, wahrscheinlich richtiger $C_{40}H_{28}O_8 + HO$. Das Wermuthbitter wird aus den wässerigen Abkochungen des Krautes mit Thierkohle gefällt, die mit Wasser ausgewaschene Kohle wird mit Alkohol ausgekocht; die alkoholische Lösung wird durch Versetzen mit Wasser und Fällen mit Bleiessig gereinigt, worauf das Filtrat nach Abscheidung des Bleis durch Schwefelwasserstoff beim Eindampfen der filtrirten Lösung unreines Absinthiin giebt, das durch Auflösen in wässerigem Weingeist mit Gerbsäure gefällt, und dann durch Bleioxyd getrennt wird. Das Absinthiin scheidet sich beim Verdampfen seiner weingeistigen Lösung in schwach gelblichen ölarti-

[1]) Dessen Beiträge Bd. II, S. 156. — [2]) Zeitschrift f. Chem. u. Pharm. 1863, S. 197; Chem. Centralbl. 1863, S. 908. — [3]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CVIII, S. 129; Chem. Centralbl. 1862, S, 49.

gen Tropfen ab, die zu einer undeutlich krystallinischen Masse erstarren; aus der ätherischen Lösung wird es durch Verdampfen und Zerreiben des Rückstandes als farbloses Pulver erhalten. Das Absinthiin schmeckt intensiv bitter, hat einen wermuthartigen Geruch, ist fast unlöslich in kaltem Wasser, in heissem Wasser ist es etwas löslicher, in Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Es schmilzt bei etwa 120° C., stärker erhitzt zersetzt es sich. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter bräunlicher oder bläulicher Färbung. Beim Kochen mit verdünnten Säuren verwandelt es sich in ein braunes Harz, ohne dass Zucker sich dabei bildet. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es beim Erhitzen. Kali und Ammoniak lösen das Absinthiin mit braunrother Farbe. Metallsalze fällen die Absinthiinlösung nicht. Alkalische Kupferoxydlösung wird durch Absinthiin nicht reducirt; ammoniakalische Silberlösung giebt damit einen Metallspiegel.

Eine mit Wasser verdünnte Lösung von Absinthiin in Alkohol giebt auf Zusatz von Gerbsäure einen pflasterartigen Niederschlag, der nach dem Auswaschen, Trocknen und Zerreiben ein graues Pulver ist $C_{40}H_{28}O_8 . C_{18}H_8O_{12} + 3\,HO$ (Kromeyer). *Fe.*

Wermuthöl ist ein flüchtiges Oel, welches aus Wermuth, dem Kraut von *Artemisia Absinthium* L., Familie der Compositae, durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Zwar enthalten die Blätter dieses Halbstrauchs auch ätherisches Oel und werden deshalb zur Gewinnung desselben mit verwendet, doch scheint in ihnen der Bitterstoff vorzuwalten; grössere Ausbeute liefern die blühenden Spitzen die sogenannten *Summitates absinthii.* Es ist nicht untersucht, ob das Oel der Blätter mit dem der Blüthen identisch ist; bei der gewöhnlichen Darstellung erhält man immer ein Gemenge von beiden.

Frisch dargestellt ist das Wermuthöl grün, wird aber bald gelb oder braun. Es hat einen penetranten eigenthümlichen Geruch, einen bitteren zugleich kratzenden Geschmack. Specif. Gew. = 0,897 bis 0,9725. Es fängt bei 180° an zu sieden, der Kochpunkt steigt rasch auf 202° bis 205° und bleibt alsdann eine Zeitlang stationär, darüber hinaus findet eine Verdickung des Oels statt. Es verharzt nicht leicht, im frischen Zustande detonirt es mit Jod. Mit Salpetersäure färbt es sich alsbald blau, darnach braun [1]).

Nach Leblanc [2]) rectificirt man das Oel durch mehrmalige Destillation über Aetzkalk, wobei nur das bei 205° Uebergehende aufgefangen wird. Das rectificirte Oel wird durch alkalische Laugen nicht verändert, mit trocknem Kali-Kalk erhitzt schwärzt es sich und destillirt zum Theil unverändert. Schwefelsäure löst es in der Kälte auf, Salpetersäure bildet unter heftiger Einwirkung ein saures krystallisirbares Harz. Die Zusammensetzung desselben ist = $C_{20}H_{16}O_2$, also isomer mit dem Laurineen-Camphor. Durch wiederholte Destillation über wasserfreie Phosphorsäure und Behandlung mit Kalium lassen sich dem Oele 2 Atome Wasser entziehen, es resultirt ein Kohlenwas-

[1]) Nach Schwanert (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd, CXXVIII, S. 110) wird das Oel mit Salpetersäure erhitzt erst grün dann dunkelblau zuletzt schwarzbraun, es bildet sich dabei ein weiches amorphes Harz, welches sich beim Kochen in Alkohol löst; auf Zusatz von Wasser scheiden sich aus der Lösung blassgelbe Flocken ab, während die abfiltrirte Flüssigkeit Camphresinsäure $C_{20}H_{14}O_{14}$ giebt.

[2]) Compt. rend. T. XXI. p. 379.

serstoff von der Zusammensetzung des Camphogens, der mit diesem auch in sonstigen Eigenschaften übereinstimmt.

In Apotheken hält man ein mit Terpentinöl versetztes Wermuthöl. Jenes wird entweder mit überdestillirt oder dem fertigen Oele zugesetzt. Es ist frisch gleichfalls grünlich, wird aber zuletzt hellgelb. Es verharzt leicht. Die Beimischung des Terpentinöls giebt sich sogleich durch den Geruch zu erkennen. Nach Heppe wird das reine Wermuthöl mit Nitroprussidkupfer dunkelbraun und das Salz färbt sich blau oder schwarz, das terpentinölhaltige behält seine Farbe, während das Reagens bläulichgrau wird.

Früher war das Wermuthöl, das reine wie das mit Terpentinöl versetzte, ein beim Volke sehr beliebtes Wurmmittel. Die Liqueurfabrikanten machen Gebrauch davon. *Wp.*

Wermuthsäure nennt Braconnot[1]) eine im ausgepressten Saft von *Artemisia Absinthium* enthaltene durch Fällen mit Bleizucker fällbare Säure, die nach Zwenger[2]) und Weppen[3]) Bernsteinsäure ist, nach Luck[4]) aber ein Gemenge von Aepfelsäure und Phosphorsäure (s. unter Wermuth).

Beim Destilliren von Wermuthkraut mit Wasser wird eine flüchtige Säure erhalten, die im concentrirten Zustande in öligen Tropfen auf dem Wasser schwimmt, stechend riecht und sehr sauer schmeckt (Dumenil[5]). Eine weitere Untersuchung fehlt. *Fe.*

Wernerit, Mejonit, Skapolith, Nuttalith, Ekebergit, Arktizit, Tetraklasit, Gabbronit, Fuscit, pyramidaler Elaïnspath, Glaukolith, Paranthine, *Hyacinthe blanche de la Somma* Algerit, Stroganowit, Wilsonit, Chelmsfordit, Micarellit, Atheriastit, Paralogit, $3\,CaO\,.\,SiO_3 + 2\,(Al_2\,O_3\,.\,SiO_3)$, mit wechselnden Mengen von Natron, Magnesia, Kali, Eisenoxyd und Manganoxydul nach sehr zahlreichen Analysen, welche jedoch unter einander auch so bedeutende Abweichungen zeigen, dass man den Wernerit in verschiedene Species spaltete. Die Ursache dieser zum Theil erheblichen Abweichungen beruht wesentlich in der Eigenschaft des Wernerit, sich leicht zu zersetzen, worauf ausser der verschiedenen Beschaffenheit auch der mehr oder weniger geringe Wassergehalt der Mehrzahl hinweist. Die Uebersicht der in Rammelsberg's Handbuch der Mineralchemie S. 717 ff. zusammengestellten 40 Analysen zeigt, dass die Verhältnisse der Basen untereinander und zur Kieselsäure sehr abweichen und nur wenige annähernd gleich sind, ohne dass man genöthigt ist, anstatt einer Species eine erhebliche Zahl solcher aufzustellen. Die chemische Veränderung des Wernerit besteht, wie C. Rammelsberg[6]) angiebt, theils in einem Verlust an Kalk, theils in einer Aufnahme von Alkali, Magnesia, Wasser, selbst Kieselsäure.

Der Wernerit krystallisirt quadratisch, gewöhnlich in der Combination der beiden quadratischen Prismen ∞P und $\infty P \infty$, mit vierflächiger Zuspitzung durch die stumpfe quadratische Pyramide P, deren Endkantenwinkel $= 136^0\,7'$ und deren Seitenkantenwinkel $= 63^0\,48'$ sind, mit oder ohne die Basisflächen oP. Die Krystalle sind meist in der

[1]) Bullet. de pharm. T. V, p. 549. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLVIII, S. 122. [3]) Ebendas. Bd. LIX, S. 354. — [4]) Ebendas. Bd. LIV, S. 112. — [5]) Buchn. Repert. Bd. LXXXVI, S. 176. — [6]) a. a. O. S. 723.

Richtung der Hauptachse ausgedehnt, daher Skapolith genannt, die Krystalle meist aufgewachsen, auch verwachsen zu Aggregaten mit stengliger bis körniger krystallinischer Absonderung, selten ist er dicht. Die mehr oder weniger deutlichen Spaltungsflächen gehen den Flächen der beiden quadratischen Prismen parallel. Der Bruch ist muschlig, uneben oder splittrig. Der Wernerit ist farblos oder weiss, öfter grau, auch blass grün, gelb, roth, selten blau (der Glaukolith), er ist frisch glasartig glänzend (der Mejonit), auf den Spaltungsflächen perlmutterartig, auf den Bruchflächen wachsartig, durch die chemische Umwandlung ist der Glanz meist schwach und selbst auf Krystallflächen wachsartig; er ist durchsichtig, jedoch selten, häufiger durchscheinend bis an den Kanten, hat weissen Strich, die Härte = 5,0 bis 5,5, ist spröde und hat das specifische Gewicht = 2,6 bis 2,8. Vor dem Löthrohre ist er mit Aufschäumen leicht zu einer mehr oder weniger glasartigen blasigen Masse schmelzbar, er färbt die Flamme oft gelb, wenn er mehr Natron enthält und giebt in der offenen Röhre geringe Fluorreaction. Von Chlorwasserstoffsäure wird er vollkommen zersetzt, ohne zu gelatiniren, auch Kieselsäure als Pulver abscheidend. *K.*

Wernerit, dichter und muschliger, wurde früher der Nephelin genannt. *K.*

Wesentliche Oele, Olea essentialia, syn. für ätherische oder flüchtige Oele (s. Bd. V, S. 637).

Wetter. Der Bergmann bezeichnet die in den Gruben und Schächten vorhandene Atmosphäre je nach den Bestandtheilen als mattes Wetter, wenn sie wenig Sauerstoff und hauptsächlich Stickgas enthält und daher nicht athembar und nicht brennbar ist; als böses oder saures Wetter wird die Kohlensäure bezeichnet; als schlagendes Wetter das entzündliche und explodirbare Grubengas (s. Sicherheitslampe und Steinkohlen, Bd. VII, S. 849, und Bd. VIII, S. 237). *Fe.*

Wetzschiefer, *Novaculite*, *Schiste novaculaire*, werden licht graulich-grüne, graulich- oder hellgelbe Thonschiefer genannt, welche mit viel Kieselsäure gleichmässig gemengt sind, wodurch dieselben eine höhere Härte besitzen als die gewöhnlichen Thonschiefer.

Wetzsteine werden quarzige Sandsteine wegen des Gebrauches genannt.

Whewellit, oxalsaurer Kalk nach Sandall [1]), welcher in Gestalt klinorhombischer Krystalle auf Kalkspath aus Ungarn vorgekommen ist. E. E. Schmid [2]) fand, dass die Krystalle, welche aus einer mit oxalsaurem Kalk in der Siedehitze gesättigten Auflösung von Salpetersäure beim Erkalten sich ausscheiden, mit jenem Minerale übereinstimmen. *K.*

Whisky [3]). Ein Kornbranntwein, der in England besonders aus Gerste, Weizen oder Hafer gebrannt wird. Wenn das Malz in den

[1]) London and Ed. phil. Mag. Vol. XVI, p. 449; Berz. Jahresber. Bd. XXI, S. 181. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 39. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIV, S. 104.

alten Rauchdarren mit Torf getrocknet wird, wie besonders in Schottland oder Irland, so nimmt es einen eigenthümlichen Rauchgeschmack an, der nachher auch dem Branntwein ein eigenthümliches Aroma mittheilt, weshalb solcher Whisky besonders geschätzt ist.

Glassford hat ein Fuselöl von der Whiskybrennerei untersucht; das Whiskyöl mit wässerigem kohlensauren Kali destillirt gab ein leichtes ätherisches Oel, welches (im Mittel von vier Analyse) 75,9 Kohlenstoff auf 12,1 Wasserstoff und 12,0 Sauerstoff enthielt; bei der Verseifung gab es neben Alkohol eine krystallisirbare und eine ölartige Fettsäure; die krystallisirbare Fettsäure gab an Blei gebunden 74,7 Kohlenstoff auf 12,6 Wasserstoff und 12,7 Sauerstoff. Das rohe Oel enthielt neben dem Aether eine feste krystallisirbare Fettsäure, welche der Palmitinsäure ähnlich ist. *Fe.*

Whitneyit, Darwinit, Arsenikkupfer, $Cu_{18}As$, nach den Analysen von F. A. Genth[1]) des aus der Grafschaft Houghton in Michigan und des vom Oberen-See in Nordamerika und von D. Forbes[2]) des von Potrero Grande unweit Copiapo in Chile. Dieses seltene Mineral ist krystallinisch feinkörnig und bildet derbe, zum Theil grosse Massen; es hat unebenen Bruch, ist metallisch glänzend, undurchsichtig, frisch angeschlagen silberweiss oder gelblich, röthlich und graulich weiss, läuft gelb bis braun oder schwarz an, hat grauen Strich, ist wenig spröde und etwas hämmerbar, hat die Härte = 3,5 und das specif. Gewicht = 8,246 bis 8,69. Vor dem Löthrohre ist es leicht schmelzbar, auf Kohle in der Reductionsflamme zur silberweissen Kugel, beim Abhühlen Arsenikrauch entwickelnd und an der Oberfläche röthlich werdend; in der Oxydationsflamme entwickelt es reichlich Arsenikdämpfe und schmilzt zu einem etwas Arsenik enthaltendem Kupferkorn. Im Glaskolben erhitzt verändert es sich nicht und giebt nur einen schwachen Beschlag arseniger Säure, im Glasrohre dagegen einen stärkeren. In Salzsäure ist es unlöslich, in Salpetersäure löslich. *K.*

Wichse. a. Stiefelwichse[3]). Eine gute Glanzwichse soll neben dem schwarzfärbenden Bestandtheil eine klebende Substanz enthalten, die sowohl das Abfärben verhindert, wie durch Bürsten den Glanz auf Leder annimmt. Zusatz von etwas Fett oder Oel ist für das Leder sehr zuträglich, indem es dadurch weich und geschmeidig erhalten wird.

Als schwarzfärbende Substanz enthalten fast alle Wichserecepte Beinschwarz im feingepulverten Zustande mit Schwefelsäure oder Salzsäure übergossen. Beide Säuren, indem sie den phosphorsauren Kalk des Beinschwarzes zersetzen, scheiden die Kohle in einem so fein zertheilten Zustande ab, wie es durch Anwendung von nur mechanischen Hülfsmitteln ganz unmöglich ist. Leider beträgt der Kohlengehalt des Beinschwarzes in der Regel weniger als 10 Proc. und bei Anwendung von Schwefelsäure bleibt der in Gyps verwandelte phosphorsaure Kalk beigemengt, so dass die Masse nach dem Trocknen nur grau erscheint.

[1]) Sill. Am. Journ. Vol. XXVIII, p. 143 und Vol. XXXIII, p. 191. — [2]) Philos. Magaz. [4.] Bd. XX, S. 423. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XCIX, S. 226.

Viele Recepte schreiben zu wenig Schwefelsäure vor, man erhält dann keine genügend feine Schwärze, die meisten aber weit mehr Schwefelsäure und Salzsäure als zur Zersetzung des phosphorsauren Kalkes erforderlich ist. Diese freien Mineralsäuren wirken höchst schädlich auf das Leder, veranlassen, dass es leicht bricht. Die freie Phosphorsäure ist minder nachtheilig, obwohl auch durch sie das Leder spröde wird. Aufgelöster saurer phosphorsaurer Kalk befördert jedoch das leichte Glänzendwerden der Wichse beim Bürsten des damit bestrichenen Leders und hierin ist wohl zum Theil der Grund zu suchen, dass feiner Russ die mit Säure behandelte Knochenschwärze nicht vollständig ersetzen kann. Es reicht aus, 45 Proc. des Gewichtes des Beinschwarzes an concentrirter Schwefelsäure zu nehmen; besser ist es, wenn man auf 100 Thle. Beinschwarz 30 Thle. käufliche rauchende Salzsäure giesst, tüchtig durcharbeitet und den Teig einige Stunden lang stehen lässt, dann mit 300 Thln. heissem Wasser anrührt, nach dem Absetzen das Wasser und die darin gelösten Salze abgiesst, den schwarzen Brei mit 25 Pfd. concentrirter Schwefelsäure an- und durchrührt und die heisse Mischung bis zum Erhalten stehen lässt.

Die so gewonnene Masse kann man entweder trocken werden lassen, um unter Zusatz der übrigen Ingredienzien trockene Wichse zu erhalten, oder man kann sie mit viel heissem Wasser übergiessen und nachdem dieselbe wässerige Lösung wieder oben aufschwimmt, diese abgiessen und nur den säurefreien Rückstand zur Wichsebereitung verwenden. Etwas feiner mit Spiritus zu einem Teig angerührter Kienruss $^1/_8$ des Gewichtes des Beinschwarzes kann als weitere schwarze Basis angewandt werden. Etwas Berlinerblau erhöht die Schönheit der Farbe, mit Eisenvitriol gefällte Galläpfelabkochung oder mit chromsaurem Kali gefällte Blauholzabkochung (Runge'sche Dinte 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 472, c) vermehren die Schwärze der Wichse.

Syrup, Zucker, Gummi, Leim, Eiweiss werden als Glanzmittel angewandt. Der Stärkesyrup ist nächst und zugleich mit dem arabischen Gummi am empfehlenswerthesten. Die Melassen von der Rübenzuckerfabrication enthalten eine Menge von nutzlosen Salzen, die zum Theil Feuchtigkeit anziehen, und stehen deshalb dem Stärkesyrup nach. Gleichen Werth wie arabisches Gummi hat Dextringummi und ist als billiger vorzuziehen.

Je vollständiger das Beinschwarz durch Säuren aufgeschlossen wurde, desto mehr Syrup von 40° B. kann man anwenden, mindestens $^1/_2$ des Gewichtes des Beinschwarzes bis zu dem $1^1/_2$fachen. Durch mehr Syrup wird die Wichse leicht schmierig. Dasselbe Gewicht des Beinschwarzes an Stärkesyrup und die Hälfte hiervon an Dextringummi sind gute Verhältnisse.

Als Fett wählt man am besten nichttrocknendes fettes Oel, Baumöl, Schweineschmalz, wer den Geruch nicht scheut Fischthran, $^1/_{20}$ bis $^1/_{10}$ des Gewichtes vom Beinschwarz. Einige Vorschriften zu guter Stiefelwichse mögen hier folgen:

1 Pfd. Beinschwarz,
$^1/_4$ „ rauchende Salzsäure,
$^1/_4$ „ concentrirte englische Schwefelsäure,
$^1/_2$ „ Oel oder Schmalz.

Das Beinschwarz wird wie oben beschrieben mit den Säuren behandelt, dann in den getrockneten Rückstand der Syrup, zuletzt das

geschmolzene Fett eingerührt, wenn man trockene Wichse erhalten will; für flüssige Wichse kann das Trocknen des Beinschwarz-Rückstandes gespart werden, wenn er sich nur breiartig abgesetzt hat. Später verdünnt man mit Wasser oder Runge'scher Dinte. Alizarindinte ist theuer und in der Regel so sauer, dass sie dem Leder schädlich wird, auch Dinte mit zu grossem Eisensalzüberschuss ist zu vermeiden, weshalb eigentlich nur die Runge'sche zu empfehlen ist. Wo es auf den Preis nicht ankommt, ist der Zusatz von noch feuchtem Niederschlag von Berlinerblau sehr förderlich für die Schönheit der Farbe. 1 Loth Eisenvitriol in 4 Loth Wasser gelöst und zu einer Lösung von ebensoviel Blutlaugensalz gegossen, der Niederschlag absetzen gelassen, mit Wasser aufgerührt, welches nach dem Absetzen weggegossen wird, genügt als Zusatz für obige Mengen, das Blauwerden des Nieschlags kann man der Luft überlassen. 2 bis 4 Loth feiner Russ mit Spiritus angerührt, wird der Masse ebenfalls mit Vortheil einverleibt, dann aber ebensoviel mehr Gummi in Wasser gelöst zugesetzt.

1 Pfd. Beinschwarz,
1/4 „ Salzsäure, rauchende,
1/4 „ Schwefelsäure, englische,
1/8 „ Kienruss,
1/2 „ Stärkesyrup,
1/4 „ Stärkegummi,
1/32 „ Eisenvitriol,
1/32 „ Blutlaugensalz,
1/8 „ Blauholzextract,
1/2 Quentchen gelbes chromsaures Kali,
4 Pfd. Wasser.

Dies ist eine complicirte Vorschrift, liefert aber eine ausgezeichnete Wichse, wenn nach voranstehenden Andeutungen die Mischung bewerkstelligt wird.

Eine sehr abweichende Vorschrift [1]) ist folgende: 2 Loth Seife, 1 Loth Stärke, 1 Loth Eisenvitriol, 1 Loth Galläpfelpulver werden mit 2 Pfd. Wasser gekocht, durchgeseiht und mit 3 Loth feiner Knochenkohle und 6 Loth holländischem Zuckersyrup vermengt. Die Wichse soll sehr hohen Glanz ertheilen, und ist jedenfalls für das Leder unschädlich.

Nach Artus [2]) bereitet man eine säurefreie leicht glänzend werdende das Leder wasserdichtmachende Wichse, wenn man 3 Pfd. Kienruss, 1/2 Pfd. gebrannte Knochen, mit 10 Pfd. Syrup zu einem gleichmässigen Teige anmengt; 1/2 Pfd. Guttapercha vorsichtig schmilzt, 3/4 Pfd. Baumöl einrührt und gleichmässige Lösung bewirkt, endlich 1/5 Pfd. Stearin zusetzt und vermengt, die noch warme Mischung der ersten einverleibt. Zuletzt setzt man 3/4 Pfd. Senegalgummi in 2 Pfd. Wasser gelöst hinzu und kann durch 1 Loth Rossmarin- oder Lavendelöl einen bisweilen gewünschten Geruch ertheilen.

Als ein Herstellungsmittel des Glanzes auf lackirtem Leder wird empfohlen, 5 Thle. Stearinsäure in 7 Thln. Terpentinöl warm zu lösen, bis zu völligem Erkalten zu rühren, wobei 3 Thle. Kienruss zugesetzt werden. Man nimmt wenig dieser Salbe auf ein dünnes Läpp-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 238.
[2]) Ebendas. polyt. Journ. Bd. CLV, S. 238.

chen und reibt das lackirte Leder damit ein, dann reibt man mit reinen weissen Läppen blank.

b. Möbelnwichse. Stearinsäure mit der gleichen Menge Terpentinöl gemischt, ist als Möbelwichse oder Bohnwachs mehr zu empfehlen als die Lösung von Wachs in Terpentinöl und Alkohol, welche früher allgemein zu diesem Zweck angewendet wurde. Man kann für Mahagoni-Möbel etwas Carmin zusetzen.

Wenn man 4 Thle. Wachs unter Zusatz von 3 Thln. Terpentinöl über dem Feuer vorsichtig zergehen lässt, nachdem die Masse etwas abgekühlt ist 2 Thle. Spiritus von 90 Proc. Gehalt lauwarm einrührt, erhält man eine gut zu vertheilende Wichse. Die geglänzte Fläche bleibt aber immer etwas klebrig, was bei Anwendung von Stearinsäure oder Paraffin nicht der Fall ist. Bisweilen ist es erwünscht, durch Zusatz von etwas sehr fein gepulvertem Sandelholz und gelbem Ocker, $^1/_4$ von diesem und $^1/_8$ des Wachses von jenem, die Wichse zu färben, sie giebt aber dann weniger Glanz.

c. Fussbodenwichse. Wenn es sich darum handelt, tannene Fussböden nur für kurzem Gebrauch oder so zu wichsen, dass man den Ueberzug wieder vollständig entfernen kann, bereitet man am besten nur eine Wachsmilch, indem man 1 Loth beste gereinigte Potasche in 10 Thle. Wasser löst, die Mischung erhitzt, und 2 Thle. zerschnittenes gelbes Wachs zusetzt, darnach kocht bis das Aufbrausen aufgehört hat, noch 10 Thle. warmes Wasser zusetzt, bis zum Erkalten rührt, die erhaltene Wachsmilch auf Flaschen giebt, welche man nur zu $^2/_3$ anfüllt, um vor dem Gebrauch tüchtig schütteln zu können. Durch Zusatz von etwas Ocker kann man Farbe ertheilen. Man streicht dünn mit dem Pinsel auf und giebt nach dem Trocknen durch Reiben mit der Bürste und Nachreiben mit wollenem Lappen Glanz. Bei schon längere Zeit benutzten viel gewaschenen Fussböden muss man vor Anwendung der Wachsmilch einen Anstrich mit dünnem Leimwasser geben, weil dieselben zu stark saugen und daher zu viel Wachs auf der Oberfläche bleibt.

Für Fussböden von Eichenholz darf nicht zuviel Potasche genommen werden, auf 1 Thl. Wachs höchstens $^1/_4$ Thl. gute Potasche.

Andere Vorschriften verlangen Leimzusatz. In 4 Pfd. Seifensiederlauge wird $^1/_4$ Pfd. Leim, $^1/_{16}$ Pfd. Gummi, 6 Loth kohlensaures Kali gelöst, $^1/_8$ Pfd. Federweiss und $^3/_4$ Pfd. Ocker eingerührt, dann 1 Pfd. Wachs darauf geschmolzen, bis zum Abkühlen gerührt und 1 Pfd. Spiritus zugesetzt. Der mit dem Pinsel aufgetragenen Masse wird nach dem Trocknen mit der Bürste Glanz gegeben. Durch tägliches Abreiben mit einem wollenen Tuche wird der Glanz erhalten. Bei starkem Gebrauch wird allmonatlich ein frischer dünner Anstrich gegeben. Ein- bis zweimal im Jahre wäscht man mit heisser warmer Sodalauge auf und wichst nach dem Trocknen aufs Neue.

Statt mit Ocker zu färben, kann man in der vorgeschriebenen Lauge Gelbholz mit Zusatz von etwas Fernambuckholz und Orlean kochen um braunrothe Farbe zu erhalten.

Für Fichtenholz, namentlich aber auch für tannenholzene Fussböden ist ein Anstrich von Leinölfirniss und Wichsen desselben mit Wachs in Terpentinöl gelöst oder Ueberziehen mit einem Schelllackfirniss weit mehr zu empfehlen, sowohl was die Schönheit, wie die Dauerhaftigkeit und die geringe Mühe der Reinhaltung betrifft.

Man erhitzt gutes Leinöl bis nahe zum Kochen, rührt pro Pfund $^1/_{32}$ Pfd. fein zerriebene Glätte ein und setzt die Erwärmung unter stetem Rühren $^1/_4$ Stunde lang fort, fügt dann $^1/_2$ Quentchen kohlensaures Manganoxydul hinzu und rührt noch $^1/_4$ Stunde, dann etwa 4 Loth fein geriebenem gelben Ocker und 1 Loth Terra di Siena. Mit dem noch heissen oder wieder so stark erhitzten Firniss als der Pinsel es eben vertragen kann, streicht man den Fussboden gleichmässig fett, jedoch so dass nach 1 Stunde aller Firniss aufgesaugt ist. Sollte es nach dieser Zeit nicht der Fall und noch nasse glänzende Stellen zu sehen sein, so verstreicht man den darauf in zu grosser Menge vorhandenen Firniss. Nach 3 Tagen giebt man nochmals mit demselben wieder möglichst heiss gehaltenen Firniss einen jedoch dünneren Anstrich, so dass der Firniss nirgends blank stehen bleibt. Nach abermals 3 Tagen kann man mit obenbeschriebenem Bohnwachs Glanz geben. Dabei hat man sich sehr zu hüten, nicht zu viel auf einmal aufzureiben.

Bei diesem Verfahren erhält man auch auf den Eichenholzfussböden eine ganz gleichgefärbte Fläche, was mit den Potasche haltigen Wichsen nicht der Fall ist, da dieselbe je nach den angeschnittenen Holztheilen bald stärkere bald mindere Färbung verursachen. Auch ersetzt Soda nicht die Potasche bei diesen Vorschriften, der Grund davon ist nicht aufgeklärt.

Die Wachswichse auf dem mit Leinöl getränkten Fussboden wird sehr zweckmässig durch einen Spirituslack ersetzt. 3 Pfd. guter Schellack in 10 Pfd. Spiritus von 90 Proc. durch Rühren in der Kälte gelöst werden mit $^3/_4$ Pfd. Elemiharz warm in $^3/_4$ Pfd. Terpentinöl gelöst vermischt. Man giebt auf das getrocknete Leinöl einen satten Anstrich, bei geschlossenen Fenstern und abgehaltener Sonne. Die Temperatur des Zimmers darf aber nicht unter 10° C. sein, besser streicht man bei wärmerer Temperatur. Nach 3 bis 4 Stunden giebt man einen zweiten möglichst dünnen Anstrich. Die Reinigung findet durch Abwischen mit einem wollenen Tuche täglich statt, wenn mehr Schmutz vorhanden, durch Abwaschen mit kaltem Wasser, Trockenreiben mit weichen Tüchern, von Zeit zu Zeit durch Abreiben mit einem wollenen durch Leinöl kaum fettigen Lappen nach vorhergehendem Aufwaschen und sorgfältigem Trockenreiben. Bei starkem Gebrauch ist der Spiritusfirniss höchstens alle vier Wochen an den begangensten Stellen zu erneuern. Nach 2 Stunden ist der Fussboden benutzbar. Das zeitweilige Abwischen mit einer Spur aber auch nicht mehr Leinöl erhält die Schönheit des Ueberzuges über Erwarten. *V.*

Wichtyn, syn. Wichtisit.

Wichtisit, Wichtyn, enthält nach Laurent[1]) 56,3 Kieselsäure, 13,3 Thonerde, 4,0 Eisenoxyd, 13,0 Eisenoxydul, 6,0 Kalk, 3,0 Magnesia und 3,5 Natron und findet sich zu Wichtis in Finnland. Er ist krystallinisch, derb, hat deutliche Spaltungsflächen nach den Flächen eines sehr wenig geschobenen rhombischen Prisma, unvollkommen muschligen Bruch, ist schwarz, matt, undurchsichtig, magnetisch, ritzt Glas und hat das specif. Gewicht = 3,03. Vor dem Löthrohre schmilzt er für sich zu schwarzem Email, giebt mit Borax ein bouteillengrünes Glas und wird von Säuren nicht angegriffen. *K.*

1) Annal. de chim. et de phys. T. LIX, p. 107.

Wicken s. Vicia.

Widmannstädt'sche Figuren heissen die beim Aetzen polirter Flächen von Meteoreisen mit Salzsäure hervortretenden Zeichnungen, welche auf tesserale Krystallform dieses Eisens schliessen lassen (s. Bd. V, S. 219).

Wiederbeleben, Revivicatio. Das Wiederherstellen eines Körpers in seinem früheren Zustande; so nannte man früher besonders die Reduction von metallischem Quecksilber, die Wiederherstellung von „lebendigem Quecksilber" *Mercurius vivus* eine *Revivicatio*. Jetzt wird dieser Ausdruck besonders für die Operationen gebraucht, deren Zweck ist, die zum Entfärben von Zuckersäften u. s. w. zum Entfuseln von Spiritus gebrauchte Kohle so wiederherzustellen, dass sie zu demselbem Zweck nochmals gebraucht werden kann. Dies geschieht durch Entfernung der aufgenommenen Stoffe durch Behandeln mit Säuren und alkalischen Laugen durch Gährung u. s. w., hauptsächlich durch Glühen bei Abschluss der Luft (s. unter Beinschwarz 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 770).

Wienergrün, eine Art Schweinfurtergrün, von Mitis 1814 in Wien fabricirt, daher auch der Name Mitisgrün (s. Bd. III, S. 707).

Wienerkalk. Dieses sehr geschätzte Polirmittel enthält nach Brunner[1]) 63,5 Kalk, 33,8 Magnesia, 2,5 Thonerde nebst Spuren Eisenoxyd, 0,2 Kohlensaure, Wasser und Verlust; es ist also ein gebrannter Dolomit. Nach Brunner soll man solchen Dolomit stark glühen, danach mit Wasser löschen und das Hydrat einige Stunden nochmals stark glühen.

Wienerlack. Unter diesem Namen kommen sehr verschiedene rothe Farblacke in den Handel, theils Carminlacke, die aus Cochenilleabkochung besonders aus den Rückständen von der Carmindarstellung mit Alaun dargestellt werden (s. Carminlacke 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 801), theils Rothholzlacke aus Rothholzabkochung mit Alaun oder Zinnsalz dargestellt. Die Carmin- und Rothholzlacke kommen als Wienerlack, Florentinerlack, venetianischer Kugellack, Münchnerlack, Pariserlack u. s. w. vor (s. d. Art.).

Wiener Metall violettes, eine Legirung von Kupfer und Antimon von blassvioletter Farbe, etwa gleiche Theile enthaltend.

Wiener Pulver[2]). Unter diesem Namen wird ein Gemenge von 5 Thln. Kalihydrat mit 6 Thln. gepulvertem Aetzkalk bezeichnet, welches als Aetzmittel für chirurgische Zwecke dient.

Wienerroth, ein gereinigtes Lack-lack, welches aus dem gewöhnlichen Producte des Handels durch Auskochen mit Weingeist und Auspressen dargestellt wird (vergl. d. Art. Lack-lack und Lackdye Bd. IV, S. 752 und 748.)

Wiener Trank, *Aqua laxativa Viennensis, Infusum Sennae compositum*. Die ursprüngliche Formel ist: Sennesblätter 3 Thle., Corinthen $1^1/_2$ Thl., *Rad. polypod. querci* $^3/_8$ Thl., Coriandersamen $^1/_4$ Thl.,

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 382.
2) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 337.

Cremor Tartari $^1/_2$ Thl. wird mit Wasser gekocht zu 24 Thln.; in der Abkochung werden 8 Thle. Manna gelöst[1]). Man hat jetzt gewöhnlich Infusionen von Sennesblätter, in welchen Seignettesalz oder Glaubersalz und Manna gelöst wird.

Wienerweiss wird wohl eine feine Schlämmkreide genannt.

Wiesenbocksbart, syn. Tragopogon. (s. Bd. VIII, S. 974.

Wiesenerz, syn. Raseneisenstein (s. Bd. VI, S. 808).

Wiesengrün, syn. Wassergrün.

Wiesenklee, syn. Trifolium pratense (Bd. VIII, S. 1026).

Wiesenmergel ist mergeliger jüngster Süsswasserkalk genannt worden.

Wiesenwolle, syn. Eriophorum vaginatum L. (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 820).

Wieserit, richtiger Wiserit (s. d. Art.).

Wilhelmit, syn. Willemit.

Willemit, Wilhelmit, Williamit, Willelmine, Hebetin, rhomboëdrischer Hebetin, brachytyper Zinkbaryt, $3 ZnO . SiO_3$, mit etwas Eisen- und Manganoxydul nach den Analysen von Vanuxem und Keating[2]) des von Franklin in New-Jersey in Nord-Amerika, von Lévy[3]) des von Moresnet bei Aachen, von Thomson[4]) des von Franklin, von Delesse[5]) ebendaher, von V. Monheim[6]) des vom Busbacher Berg bei Stolberg unweit Aachen, von Rosengarten[7]) des aus Oberschlesien, von J. F. Firnhaber[8]) des vom Altenberge bei Aachen, von R. Bleeser (ebendas.) eines aus Spanien, und von R. Hermann[9]) des aus New-Jersey. Der Willemit krystallisirt hexagonal und bildet kleine prismatische Krystalle durch das hexagonale Prisma ∞R mit dem stumpfen Rhomboëder R, dessen Endkanten $= 128^0 30'$ messen, seltener noch mit anderen Flächen, meist mit abgerundeten Kanten und Ecken; selten sind die Krystalle gross. Er ist deutlich basisch spaltbar, unvollkommen parallel den Prismaflächen. Ausser krystallisirt findet er sich derb in klein- bis feinkörnigen Aggregaten, dabei auch löcherig oder drusig, zum Theil in nierenförmigen Gestalten. Er hat muschligen oder splittrigen Bruch, ist weiss, grau, gelb, gelbbraun, rothbraun, schwach wachsartig glänzend, zum Theil in Glasglanz geneigt, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat weissen Strich, ist spröde, hat die Härte = 4,5 bis 5,0 und das specifische Gewicht = 4,0 bis 4,2. Vor dem Löthrohre schmilzt er nur schwierig an den Kanten, mit Borax und Soda verschmilzt er vollständig auf Kohle und giebt einen weissen Zinkbe-

[1]) Mohr's Commentar, 2. Aufl. Bd. II, S. 7. — [2]) Journ. Nat. H. Soc. Philad. 1824. — [3]) Annal. des min. [4.] T. IV, p. 515. — [4]) Dessen Outlin. Vol. I, p. 545. — [5]) Annal. des min. [4.] T. X, p. 211. — [6]) Verh. d. nat. V. d. preuss. Rheinl. 1843, S. 157. — [7]) v. Leonh. N. Jahrb. f. Min. 1848, S. 703. — [8]) Berg- und hüttenm. Ztg. Bd. XX, S. 267. — [9]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 9.

schlag; im Glaskolben erhitzt giebt er kein Wasser; in Salzsäure ist er auflöslich und scheidet gallertartige Kieselsäure ab. *K.*

Willerstahl, Wilderstahl, eine Art Schmelzstahl, ein Mitteldiug zwischen Roheisen und Stahl, der sehr hart oder wenig geschmeidig oder schweissbar, und daher für manche Zwecke besonders brauchbar ist. Man erhält ihn bei der Fabrikation von Rohstahl, indem man ihn aus dem Schlackenloch absticht, so wie er anfängt aufzukochen (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1074).

Williamit s. **Willemit.**

Williamsit s. **Serpentin.**

Willuit, richtiger **Wiluit** (s. d. Art.).

Wilsonit s. **Wernerit.**

Wiluit s. **Vesuvian** (Bd. IX, S. 273).

Windkugel, Aeolipile, Dampfkugel. In ihrer einfachsten Form bestehen diese Apparate aus einer Kugel, welche oben mit einer halbkreisförmigen Röhre versehen ist, die unter der Kugel in einer feinen Spitze endigt. Füllt man dieselbe mit Wasser und macht Feuer darunter an, so entweichen die gebildeten Dämpfe mit Heftigkeit aus der Röhrenspitze. Ist diese gar zu eng, das Feuer sehr heftig, die Dampfentwickelung also sehr stark, das Material, woraus die Kugel gefertigt, nicht widerstandsfähig genug, so hat man ein Zerreissen derselben durch Dampfdruck zu fürchten. Schon Vitruvius kannte diese Apparate und Salomon de Caus beschreibt sie 1615 als Vorrichtungen, mit denen man Wasser zu heben vermöge, wenn man das oben auf die Kugel befestigte Rohr nach innen bis gegen den Boden hin verlängert.

Giebt man dem Apparat die in Fig. 35 u. 36 dargestellte Form, füllt die Kugel Fig. 35 zur Hälfte mit Spiritus, zündet die untergesetzte Spirituslampe an, so entweicht alsbald aus der Röhrenspitze der Spiritusdampf, entzündet sich an der brennenden Lampe und giebt eine energische rauschende horizontale mehrere Zoll lange Flamme, welche zum Löthen, Glasblasen u. s. w. benutzt werden kann. Sie hat jedoch keine eigentliche Spitze, und ist nicht sehr heiss. Wendet man sehr starken Spiritus mit $^1/_8$ Terpentinöl vermischt in der Kugel an, so erhält man eine heissere Flamme, die aber leicht russt. Ueberdies muss man vor Benutzung des Apparates stets untersuchen, ob sich das Röhrchen und die Spitze nicht verstopft haben. Oben auf der aus Kupfer in einem Stück getriebenen Kugel sitzt eine hart ein-

Fig. 35. $^1/_4$ $^1/_5$



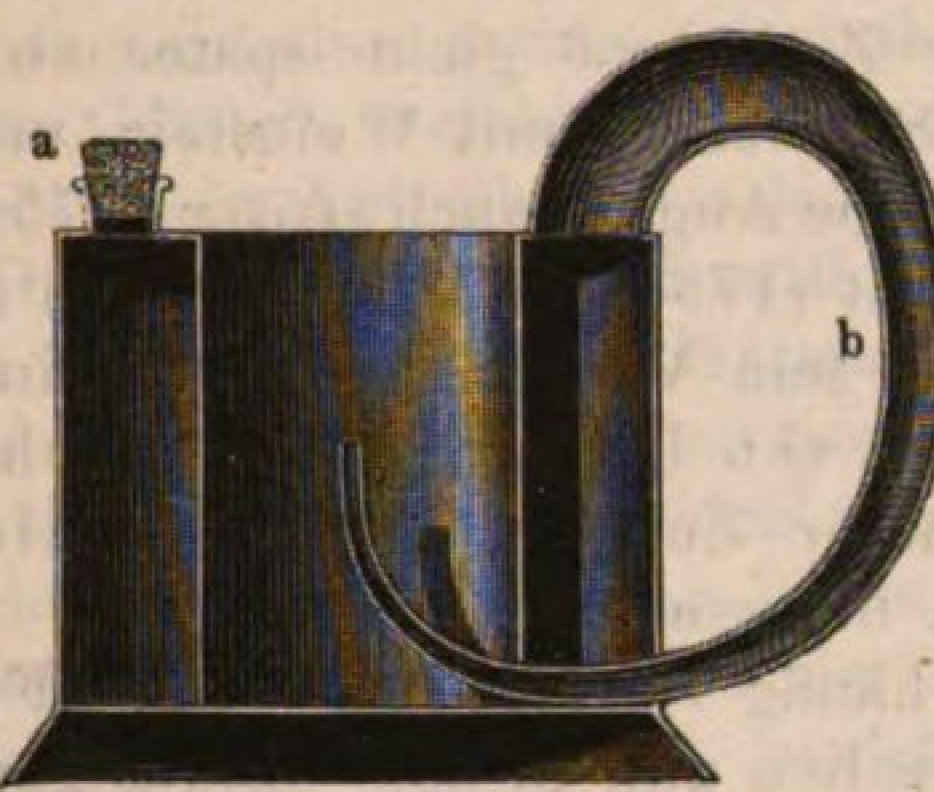
Fig. 36.



gelöthete Messingschraube, welche zum Eingiessen der Füllung geöffnet wird.

Man hat eine noch compendiösere Form diesen Apparaten zu geben versucht, wie Fig. 37 zeigt. Sie bestehen aus zwei ineinander gestellten Cylindern. Der zwischen beiden bleibende Raum ist überall luftdicht verschlossen, bis auf zwei Oeffnungen, von denen die eine *a* mit einem guten Kork verschliessbar ist und zum Einfüllen von 40- bis 50procentigem Spiritus dient. Die andere ist mit einem gebogenen Rohre *b* versehen, welches in der Mitte des inneren Cylinders in einer feinen Oeffnung endigt. Den inneren Cylinder füllt man bis unter die Oeffnung des Blaserohrs mit Spiritus von 70 Procent und zündet diesen an. Sehr bald geräth der Spiritus im äusseren Behälter ins Kochen und die Dämpfe strömen mit Heftigkeit aus der Spitze, wo sie sich entzünden und mit der Flamme des im inneren Gefäss brennenden Spiritus eine lange senkrechte rauschende Flamme bilden. Diese Apparate haben den Uebelstand, dass man sie gar nicht reguliren kann, und dass sie, weil meist nur aus Messingblech mit Weichloth gefertigt, sehr leicht während des Gebrauchs undicht werden. *V.*

Fig. 37.



Windöfen s. **Oefen** Bd. V, S. 629 u. ff.

Wintergreenöl, Wintergreen-oil syn. **Gaultheriaöl** (s. Bd. III, S. 404).

Winterrindenöl. Die Rinde von *Wintera aromatica* L. enthält nach Henry etwa 1 Proc., nach Cartheuser $^1/_3$ Proc. ätherisches Oel von gelber Farbe, durchdringendem Geruch und terpentinartigem bitteren Geschmack; beim Stehen scheidet es festes Stearopten ab.

Wirkungskreis, elektrischer, oder elektrische Atmosphäre, heisst die Grenze, bis zu welcher ein elektrischer Körper noch einen wahrnehmbaren vertheilenden Einfluss äussert (s. unter Elektricität 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 687).

Wiserit nannte W. Haidinger[1]) ein graues gelblichweisses, röthliches fasriges bis stengliges seidenglänzendes Mineral vom Berge Gonzen bei Sarganz im Canton St. Gallen in der Schweiz, welches nach D. F. Wiser wasserhaltiges kohlensaures Manganoxydul ist und vor dem Löthrohre leicht und ruhig zu einer eisenschwarzen, dem Magnete nicht folgsamen Kugel schmelzbar ist. *K.*

Wismuth[1]), *Marcasita, Bismuthum.* Ein metallisches Element, zu den Erzmetallen gehörend. Zeichen: Bi. Atomgewicht 104 (oder

[1]) Dessen Handb. d. bestimmt. Min. S. 493.
[2]) Literatur: Berzelius, Gilb. Annal. Bd. XL, S. 286. — Lagerhjelm,

1300, vergl. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 510); häufig wird in neuerer Zeit 1 Aeq. Bi = 208 (oder 2600) gesetzt (s. unten); Dumas[1]) nimmt das Atomgewicht = 105 (oder 1 Aeq. = 210). Der Name *Marcasita* ist schon bei älteren Schriftstellern gebraucht, hat aber dort eine allgemeine Bedeutung; Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert spricht zuerst von Wismuth als einem Metall; Paracelsus (im 16. Jahrhundert) nennt das „Wissmut" unter den Halbmetallen. Lemery verwechselt es (1675) wieder mit Zink und giebt später an, dass es aus arsenhaltendem Zinn durch Schmelzen mit Weinstein und Salpeter künstlich dargestellt werde, welche Angabe auch später (1754) von v. Justi noch wiederholt ward; Pott (1739) und Bergmann (1784) untersuchten zuerst das Wismuth und sein Verhalten näher; seine Verbindungen sind dann besonders noch von Berzelius, Lagerhjelm, Jacquelain, Stromeyer, in neuerer Zeit besonders von Heintz, Arppe, Fremy, Schneider u. A. untersucht.

Das Wismuth kommt nicht sehr häufig vor, nach Abel und Field[2]) ist es allgemein in den Kupfermineralien und in dem daraus gewonnenen Kupfer in Spuren enthalten. Es kommt hauptsächlich gediegen vor (s S. 716), dann als vererzt in verschiedenen Wismutherzen (s. d. Art.). Das metallische Wismuth findet sich auf Gängen im Urgebirge und Uebergangsgebirge mit Kobalt- Nickel- und Silbererzen im sächsischen Erzgebirge, und neuerdings ist in England auf der Atlasgrube der Süd-Dover Eisen- und Bergbaugesellschaft ein 3 Fuss mächtiger Gang aufgeschlossen, der $^1/_{16}$ an Wismuth enthält.

Das Wismuth wird von der Gangmasse durch Aussaigern gewonnen; dazu wird das gepochte Erz auf einer geneigten Ebene bis zum Schmelzen erhitzt, oder besser in gusseisernen Röhren, die zu 4 oder mehr schräg durch einen Ofen liegen. Das Erz wird in die hinten höher liegende Oeffnung eingetragen und diese darauf geschlossen; beim Erhitzen fliesst das Metall durch eine Oeffnung in der vorderen Platte ab und wird dann gesammelt.

Die Saigerrückstände enthalten dann meistens noch Wismuth oft noch 10 bis 20 Proc., wahrscheinlich hauptsächlich als Schwefelmetall; dieses wird gewonnen, wenn man diese Rückstände in die Bleiarbeit bringt; es fällt dann wismuthhaltendes Blei (s. unten). Das Wismuth wird direct aus den Saigerrückständen erhalten, wenn diese grob gepulvert mit Kalkstein und Aetzkalk nebst 20 Proc. Eisen (in gröberen Stücken) niedergeschmolzen werden (Patera[3]).

Das Ausschmelzen der Wismutherze in einem 28′ hohen Schachtofen (Bleiofen) gab nach Vogel[4]) ungünstige Resultate; das Verschmelzen der Erze mit Flussspath, etwas Soda und Eisendrehspäne

Schweigg. Journ. Bd. XVII, S. 416. — Jacquelain, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVI, p. 13; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 1. — Stromeyer, Pogg. Annal. Bd. XXVI, S. 549. — Heintz, Ebend. Bd. LXIII, S. 62; Bd. LXIV, S. 55; Bd. LXXIII, S. 55; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 252. — Arppe, Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 237; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 237. — Schrader, Dissert. Göttingen. 1861; daraus Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 204.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LV, p. 176; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 30. — [2]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. XVI, p. 304; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVIII, S. 358; Polyt. Centralbl. 1863, S. 868. — [3]) Oesterr. Zeitschrift f. Berg- und Hüttenwesen. 1862, Nr. 12; Polytechn. Centralbl. 1862, S. 766; Chem. Centralbl. 1863, S. 350. — [4]) Oesterr. Zeitschrift f. Berg.- u. Hüttenw. 1862, S. 423.

in grossen Tiegeln, die etwa 1 Ctr. Erz. hielten, gab günstigere Resultate.

Beim Schmelzen der Wismuth enthaltenden unvollständig gerösteten Kobalterze sammelt sich am Boden des Tiegels Wismuth und darüber Kobaltspeise.

Das durch Verschmelzen der Erze zn Joachimsthal erhaltene Reichblei enthält Wismuth und giebt beim Abtreiben zuerst reine Bleiglätte, danach eine grüne wismuthhaltende Glätte oder sogenannte „schwarze Glätte", welche letztere beim Reduciren ein wismuthreicheres Blei giebt; beim Abtreiben des letzteren bildet sich dann zuerst wieder reine Glätte und später wismuthreiche Glätte und es bleibt zuletzt auf dem Herde metallisches Wismuth, welches nur das Silber aus der Glätte enthält; um es davon zu trennen wird es abgetrieben und das so erhaltene reine Wismuth für sich reducirt. Da Wismuthoxyd sich weniger leicht oxydirt als Blei, so bildet sich beim Schmelzen von schwarzer Glätte mit Blei oder bei der theilweisen Reduction mit etwas Kohlenpulver Wismuthmetall, welches das in der Glätte befindliche Silber enthält. Dieser Process lässt sich im Grossen nicht ausführen, weil es an passendem Material für Tiegel fehlt, indem die Glätte Tiegel von Thon, Graphit oder Eisen leicht durchlöchert, das Wismuthmetall aber Tiegel von Kupfer zerstört (Patera[1]).

Das käufliche Wismuth enthält kleine Mengen von Nickel, Kupfer, Blei, Silber, besonders von Eisen und Arsen. Durch Umschmelzen des Wismuths unter Zusatz von etwas Salpeter oder von kohlensaurem Natron und etwas Schwefel wird das Metall gereinigt, indem die fremden Metalle sich leichter oxydiren oder mit Schwefel verbinden und verschlacken; hierbei ist es nöthig, das Metall mit dem Schmelzmittel gut umzurühren; Mohr nimmt hierzu eine Thonpfeife, deren Kopf als Rührer in das Metall kommt.

Nach Pierre[2]) wird das Wismuth arsenfrei durch einstündiges starkes Glühen mit 2 bis 5 Proc. Zink; man legt hierbei ein Stück Kohle in den Tiegel, damit sich das Zink nicht oxydirt; das Wismuth soll dann frei von Arsen und von Zink sein.

Reines Wismuth erhält man durch Reduction von reinem basisch-salpetersauren Wismuthoxyd im Kohlentiegel.

Auf galvanischem Wege lässt sich Wismuth krystallinisch erhalten, wenn man über Wismuthchlorür zuerst Salzsäure und darüber Wasser schichtet und eine Wismuthstange hineinstellt; das Metall scheidet sich in glänzenden Krystallblättchen ab (Hiller[3]).

Das Wismuth ist röthlich weiss, stark glänzend, auf dem Bruche ausgezeichnet grobblätterig krystallinisch. Es lässt sich leicht in deutlichen Krystallen erhalten, wenn man das käufliche Metall mehrere Stunden unter wiederholtem Zusatz von etwas Salpeter schmilzt, bis eine Probe des Metalls sich beim Erkalten nicht mehr vorübergehend blau oder roth, sondern bleibend gelb färbt, ein Beweis der Entfernung der fremden Metalle. Man giesst dann in einen heissen Röstscherben und deckt diesen mit einer erhitzten Muffel zu, damit die Oberfläche nicht zuerst erstarrt; man lässt nun nicht zu langsam abkühlen; wenn

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIII, S. 423; Chem. Centralbl. 1859, S. 954. — [2]) Chem. News T. III, p. 31; Erlenmeyer's Zeitschr. 1861, S. 158; Jahresber 1861, S. 267. — [3]) Annal. der Chem. und Pharm. Bd. LXXXV, S. 254.

etwa die Hälfte erstarrt ist, durchbohrt man die Kruste mit einer glühenden Kohle, um das noch flüssige Metall abfliessen zu lassen. Nach dem Zerschlagen des Tiegels und dem Durchsägen der Metallmasse findet man in der Höhlung schön gelbliche grosse gut ausgebildete Krystalle [1]; man hielt sie früher für Würfel, nach G. Rose [2] sind es Rhomboëder, deren Endkantenwinkel 87° 40′ beträgt.

Das Wismuth ist ziemlich hart, es ist spröde und lässt sich leicht pulvern, das ganz reine Metall ist etwas hämmerbar und sein specif. Gewicht ist 9,799 bei 19° C. (Marchand und Scheerer [3]); das des käuflichen Metalls ist 9,78 bis 9,83; nach Deville [4]) ist das specif. Gewicht des krystallisirten Metalls 9,935, des rasch erkalteten Metalls 9,677. Durch starken Druck soll das specifische Gewicht etwas abnehmen. Das Metall schmilzt bei 249° C. nach Crighton, 268° C. nach Rudberg, 267° C. (des Luftthermometers) nach Person; beim Erstarren dehnt es sich nach Marx durch Krystallisiren um $^1/_{32}$ aus; man bemerkt hier häufig, dass während des Erkaltens zahlreiche Wismuthkügelchen aus der erstarrten Oberfläche hervortreten; nach Schneider findet das nicht bei reinem Metall statt, sondern nur bei unreinem, besonders bei solchem welches Schwefelwismuth enthält, das zuerst unter Ausdehnung erstarrt; die bei unreinem Wismuth hervortretenden später erstarrenden Kügelchen sind nach ihm reines Wismuth, das nur Silber enthält, während die anderen Metalle Kupfer u. s. w. dann auch Arsen- und Schwefelwismuth in der zuerst erstarrenden Grundmasse bleiben.

Wismuth verdampft bei Weissglühhitze besonders im Wasserstoffgasstrom, bei abgehaltener Luft soll es in Blättchen sublimiren.

Die cubische Ausdehnung des Wismuth ist für 1° C. = 0,000040 (Kopp); die lineare Ausdehnung von 0° bis 100° C. = 0,001341 (Calvert und Johnson). Die latente Schmelzwärme ist für die Gewichtseinheit 12,6, die specifische Wärme des flüssigen Wismuths zwischen 380° und 280° C. = 0,036 (Person); sein Wärmeleitungsvermögen verhält sich zu dem des Silbers = 61 : 1000; das elektrische Leitungsvermögen ist nach Matthiessen 1,19° bis 14° C. (das des Silbers bei 0° = 100).

Wismuth löst sich gewöhnlich leicht und rasch in Salpetersäure von 1,4 specif. Gewicht; wird es aber zuerst in stark rauchende Säure von 1,5 specif. Gewicht gebracht, oder wird es in der Säure von 1,4 specif. Gewicht eine Zeit lang mit Platin in Berührung gebracht, so ist das Wismuth ähnlich dem Eisen passiv geworden, es löst sich jetzt in der Säure von 1,4 und auch von 1,2 specif. Gewicht nur sehr langsam (Schönbein). In Kupferchlorid löst es sich unter Bildung von Wismuthchlorid (s. d. Art.).

Das Wismuth verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht. Als positive Elektrode gegenüber einer negativen Platinelektrode in Aetzkalilösung färbt das Wismuth sich erst gelb, dann roth, violett, blau und grün; danach verschwinden die Farben, um später in derselben Reihenfolge nur schwächer wieder zu erscheinen (Poggendorff). In der Glühhitze oxydirt es sich; von Salpetersäure oder Königswasser wird es leicht gelöst; concentrirte Schwefelsäure oxydirt es beim Erhitzen; concentrirte Salzsäure wirkt selbst beim

[1]) Solche Krystalle waren besonders gross auf der internationalen Ausstellung in Paris 1855. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 143. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 198. — [4]) Ebend. Bd. LXV, S. 345.

Sieden nur langsam ein; verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure wirken auch nicht beim Kochen auf Wismuth. Das Wasser zersetzt es erst in der Weissglühhitze. Das Wismuth steht dem Antimon sehr nahe und schliesst sich wie dieses dem Arsen, Phosphor und dem Stickstoff an. Es verbindet sich leicht mit Schwefel, Chlor, Jod und Brom.

Das Wismuth findet keine ausgedehnte Anwendung; es giebt verschiedene leicht schmelzbare Legirungen (s. unter Wismuthlegirungen), welche in neuerer Zeit vielfach Anwendung gefunden haben z. B. zum Abklatschen; das basisch-salpetersaure Wismuth dient als Arzneimittel, das basische Chlorwismuth diente früher als Schminke. Wenn so einerseits die Consumtion nicht bedeutend ist, ist andererseits doch auch die Production eine sehr beschränkte und daher der Preis des Metalls immer relativ hoch [1]). *Fe.*

Wismuth, Erkennung und Bestimmung. Die Wismuthoxydverbindungen sind wenig in Wasser, hauptsächlich in verdünnten Säuren löslich; sie sind leicht zu erkennen dadurch, dass ihre nicht zu sauren Lösungen durch Wasser gefällt werden, auch bei Gegenwart von Weinsäure; dass die Lösungen mit reinem Kali einen weissen im Ueberschuss des Alkalis unlöslichen Niederschlag geben (Unterschied von Blei); auch kohlensaures Kali, reines und kohlensaures Ammoniak fällen die Salze ohne im Ueberschuss lösend zu wirken. Schwefelwasserstoff fällt aus sauren Wismuthlösungen schwarzbraunes Schwefelwismuth unlöslich in verdünnten Säuren und in Schwefelammonium; die Salze geben vor dem Löthrohr mit kohlensaurem Natron geglüht Wismuthmetall. Chromsaures Kali giebt ferner gelbes chromsaures Wismuthoxyd, welches wohl in Salpetersäure, aber nicht in Kali löslich ist (Unterschied von Blei).

Die Wismuthoxydulverbindungen sind kaum bekannt, sie gehen leicht in Wismuthoxydverbindungen über.

Zur quantitativen Bestimmung von Wismuth aus Oxydsalzen hat man verschiedene Wege.

Als kohlensaures Salz fällt man das Wismuth aus der salpetersauren Lösung auch wenn sie durch Wasser trübe ist durch kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss, man lässt die Flüssigkeit an einem warmen Ort stehen und klar absetzen, weil sich sonst beim Filtriren und Auswaschen vom Niederschlag etwas löst und der Niederschlag sich nicht gut auswaschen lässt; er wird nach dem Trocknen möglichst vollständig vom Filter in einen Porcellantiegel gebracht und geglüht, das Filter aber für sich verbrannt. Es bleibt Wismuthoxyd zurück, welches als solches gewogen oder nach dem Reduciren mit Cyankalium (s. S. 714) als Wismuthmetall bestimmt wird. Statt kohlensaures Ammoniak reines oder kohlensaures Kali zu nehmen, ist obgleich das Wismuth dadurch auch vollständig gefällt wird nicht zweckmässig, weil der Niederschlag etwas Kali hartnäckig zurückhält.

Enthält die Wismuthlösung Chlorid, so fällt durch kohlensaures Ammoniak dieses mit nieder, und selbst ein grosser Ueberschuss des Alkalis zersetzt es nicht; beim Glühen des Niederschlags verflüchtigt sich dann Wismuthchlorid. Wenn man daher Wismuth aus Legirungen in die-

[1]) Der Verbrauch hat in einem viel grösseren Verhältniss als die Production zugenommen, so dass der Preis des Metalls in kurzer Zeit ausserordentliche Veränderungen erfuhr; während 1856 das Pfund etwa $^5/_6$ Thaler kostete, stieg es 1862 bis zu über 9 Thaler, und beträgt jetzt noch etwa $4^1/_2$ Thaler.

ser Weise bestimmen will, so muss man sie in Salpetersäure, nicht aber in Königswasser lösen.

Das Wismuth lässt sich aus seinen Lösungen nach H. Rose am besten als Wismuthoxychlorid bestimmen, da diese Verbindung in verdünnten Säuren so wenig löslich ist, dass das Waschwasser durch Schwefelwasserstoff nicht gefärbt wird. Eine Lösung von Wismuth in Salpetersäure wird zu dem Ende eingedampft, nöthigenfalls wenn zu viel freie Säure vorhanden ist mit Kali oder Ammoniak etwas abgestumpft, dann mit Salzsäure oder Chloralkalimetall und viel Wasser vermischt, bis nach dem Absetzen die überstehende Flüssigkeit durch weiteren Zusatz von Wasser nicht mehr gefällt wird. Der Niederschlag wird nach dem Absetzen auf ein gewogenes Filter gebracht, mit kaltem Wasser ausgewaschen, so lange das Waschwasser sauer ist, dann bei 100°C. getrocknet und gewogen. Der Niederschlag ist Bi_2ClO_2 und enthält daher 80,1 Proc. Wismuth (Rose[1]). Der Niederschlag von Wismuthoxychlorid kann auch durch Schmelzen mit dem fünffachen Gewicht Cyankalium in einem Porcellantiegel zu Metall reducirt und als solches gewogen werden; bildet sich hierbei neben dem Metallkönige ein schwarzes Pulver, so muss das Schmelzen mit Cyankalium wiederholt werden.

Wird der Niederschlag von Wismuthoxychlorid zu lange ausgewaschen, so verliert er Salzsäure (kein Wismuth); er muss dann reducirt und als Metall gewogen werden. Auch wenn die Lösung Phosphorsäure oder Schwefelsäure enthält, kann der Niederschlag, weil er neben allem Wismuth diese Säuren dann enthält, nicht als Wismuthoxychlorid gewogen werden; er wird dann nach dem Auswaschen wie angegeben durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt.

In manchen Fällen wird es zweckmässig sein, Wismuth aus seiner Lösung durch Schwefelwasserstoff zu fällen; der Niederschlag wird nach dem Absetzen mit Schwefelwasserstoff haltendem Wasser abgewaschen und nach dem Trocknen durch Schmelzen mit Cyankalium reducirt, oder er wird feucht in Salpetersäure gelöst und dann mit kohlensaurem Ammoniak gefällt. Löwe[2]) schlägt vor, die Lösung von salpetersaurem Wismuthoxyd im Wasserbad einzudampfen, nach Zusatz von Wasser wieder abzudampfen und dieses zu wiederholen, so lange noch Salpetersäuredämpfe dabei entweichen; der Niederschlag wird dann mit einer kalten Lösung von salpetersaurem Ammoniak, 0,2 Proc. Salz enthaltend, ausgewaschen. Das Wismuth kann endlich auch als chromsaures Salz[3]) $Bi_2O_3 \cdot 2\,CrO_3$ gefällt werden; man giesst die Lösung von salpetersaurem Wismuth, die möglichst wenig freie Säure enthält, in etwas überschüssiges saures chromsaures Kali; der Niederschlag muss durch die ganze Masse orangegelb sein; er wird etwa 10 Minuten lang zum Kochen erhitzt, dann nach dem Absetzen filtrirt, ausgewaschen und bei 100°C. getrocknet und gewogen; er enthält trocken 69,57 Proc. Wismuthoxyd.

Diese letzteren Methoden bieten vor der Fällung durch kohlensaures Ammoniak oder als Wismuthoxychlorid keinen Vortheil weder in Bezug auf die Leichtigkeit der Ausführung noch auf Genauigkeit.

Das Wismuth lässt sich auch von den Metallen, die wie Blei,

1) Pogg. Annal. Bd. CX, S. 425; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 32.
2) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 344.
3) Löwe, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 464.

Kupfer, Kadmium, Silber und Quecksilber sich gegen Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium gleich verhalten, leicht trennen.

Von Blei trennt man es so, dass man die möglichst concentrirte Lösung beider Metalle mit so viel Salzsäure versetzt, dass ein Theil Chlorblei sich abscheidet, Wasser aber eine Probe der Lösung nicht sogleich trübt; man setzt dann verdünnte Schwefelsäure zu und nach einiger Zeit Alkohol; das schwefelsaure Blei scheidet sich ab, es wird erst mit einem Gemenge von Alkohol und etwas Salzsäure, zuletzt mit reinem Alkohol ausgewaschen; aus der Lösung wird das Wismuth durch Eindampfen Abstumpfen der Säure und Verdünnen mit Wasser als Wismuthoxychlorid gefällt.

Wird die Lösung von Wismuth und Blei mit viel überschüssiger Schwefelsäure versetzt eingedampft, bis der Ueberschuss der Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen, so wird durch Zusatz von Wasser, wenn noch genug freie Schwefelsäure vorhanden ist, alles Wismuthsalz gelöst bleiben, während das Bleisulfat sich abscheidet.

Nach Löwe wird in der Lösung von Blei und Wismuth in Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Wasser das Wismuth in basisches Nitrat verwandelt, während das Blei als neutrales Salz durch Auswaschen mit einer kalten Lösung von 2 Thln. salpetersaurem Ammoniak in 1000 Thln. Wasser entfernt wird.

In einer Legirung von Blei und Wismuth lassen sich diese Metalle auch durch Erhitzen im Chlorgas trennen, wobei Chlorwismuth abdestillirt, Chlorblei aber zurückbleibt.

Von Kupfer lässt sich das Wismuth aus der Lösung durch Fällen mit überschüssigem kohlensauren Ammoniak trennen, indem dadurch das Kupfersalz gelöst bleibt; hierbei ist es gut, das Wismuthoxyd auf dem Filter nochmals mit etwas kohlensaurem Ammoniak zu befeuchten und dann auszuwaschen.

Beim Fällen aus der Lösung beider Metalle in Salzsäure wird durch Wasser nach der oben angegebenen Methode das Wismuth als Oxychlorid allein gefällt; dieses Verfahren giebt genaue Resultate.

Man kann beide Metalle auch aus einer nöthigenfalls mit kohlensaurem Alkali neutralisirten Lösung durch überschüssiges Cyankalium trennen, welches alles Kupfer löst. Ebenso lassen sich Kupfersulfuret und Wismuthsulfid trennen, da ersteres sich leicht und vollständig in Cyankalium löst, letzteres darin unlöslich ist.

Von Kadmium lässt sich das Wismuth wie von Kupfer wieder durch Fällung als Oxychlorid aus der salzsauren Lösung trennen, oder durch Cyankaliumlösung.

Nach Löwe kann man aus der nicht zu sauren Lösung das Wismuthsalz durch Kochen mit saurem chromsauren Kali, wie oben angegeben, fällen; das Kadmium bleibt vollständig in Lösung.

Quecksilber lässt sich aus der Lösung von Wismuth durch Reduction mit phosphoriger Säure fällen, wonach das Wismuth aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen wird.

Auch Cyankaliumlösung fällt das Wismuthoxyd, hält aber das Quecksilber in Lösung zurück.

Das Silber lässt sich vom Wismuth aus saurer Lösung durch verdünnte Salzsäure wie durch Cyankalium trennen; im ersten Fall bleibt das Wismuth in Lösung, im zweiten Fall scheidet es sich vollständig ab. Auch durch Erhitzen beider Metalle im Chlorgas ver-

flüchtigt sich das Wismuth, während das Silber als Chlorsilber zurückbleibt.

Das Wismuth lässt sich vom Antimon, Zinn, Gold und Platin durch das Verhalten der Sulfide gegen Schwefelammonium trennen; die Lösung der Metalle in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser wird mit überschüssigem Ammoniak und dann mit viel gelbem Schwefelammonium vermischt; es ist nöthig, dass das Schwefelammonium hinreichend Polysulfuret enthält; man setzt daher nöthigenfalls etwas Schwefel hinzu, digerirt in der Wärme, filtrirt und wäscht mit Wasser unter Zusatz von Schwefelammonium aus; der Rückstand ist Schwefelwismuth, welches in der oben angegebenen Weise bestimmt wird.

Man kann auch die gemengten Metallsalze mit kohlensaurem Natron und Schwefel schmelzen und die geschmolzene Masse mit Wasser ausziehen, wo Schwefelwismuth zurückbleibt.

Von Kobalt, Nickel, Zink, Mangan und Eisen kann das Wismuth durch Fällen aus verdünnter saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff getrennt werden. Um die Lösung durch Zusatz von Wasser nicht zu trüben, kann vor dem Verdünnen etwas Essigsäure zugesetzt, dann mit Wasser verdünnt und danach mit Schwefelwasserstoff behandelt werden. Uebrigens kann auch die durch Wasser getrübte Lösung, wenn nicht zu viel Wismuthsalz abgeschieden ist, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, indem auch das abgeschiedene Wismuthsalz allmälig in Schwefelwismuth übergeht. Von Zink, Kobalt und Nickel kann es auch durch kohlensaures Ammoniak, sowie durch Fällen als Wismuthoxychlorid nach der oben beschriebenen Weise getrennt werden; von Eisen lässt es sich so nicht trennen (Rose).

Die Fällung aus saurer Auflösung durch Schwefelwasserstoff dient auch dazu, um das Wismuth von den Erden, Erdalkalien und den Alkalien zu trennen; von den Erdalkalien und Alkalien lässt es sich auch durch die Fällung als Oxychlorid wie sie oben genauer angegeben ist, trennen. *Fe.*

Wismuth, natürliches, Wismut, gediegen Wismuth, octaëdrisches Wismuth, Aschblei, Markasit, Bismuth, *Bismuth natif, native Bismuth, Marcasita argentea, Plumbum cinereum* oder *griseum, Stannum cinereum*, *Tectum argenti.* Krystallisirt hexagonal, nicht tesseral, wie man früher angab, und bildet gewöhnlich die Combination eines dem Hexaëder ähnlichen Rhomboëders R, dessen Endkanten $= 87^0 40'$ sind, mit der Basisfläche oR. Die Krystalle sind in der Regel undeutlich ausgebildet, verzerrt und durch Gruppirung undeutlich, häufig verwachsen zu baumförmigen, gestrickten und federartigen Gruppen; selten findet es sich drahtförmig oder in Blechen, häufig derb und eingesprengt mit krystallinisch-körniger Absonderung. Es ist vollkommen spaltbar parallel oR und den Flächen eines spitzeren Rhomboëders 2R′, dessen Endkantenwinkel $= 69^0 28'$ ist, weshalb man die Spaltungsflächen für octaëdrische hielt. Es ist silberweiss mit einem Stich ins Rothe, oft gelb, roth, braun und bunt angelaufen, hat gleichfarbigen Strich, ist sehr milde, aber nicht dehnbar, hat die Härte = 2,5 und das specif. Gewicht = 9,6 bis 9,8. Vor dem Löthrohr auf Kohle ist es sehr leicht schmelzbar, verflüchtigt sich und beschlägt die Kohle mit einem citronengelben Beschlag von Wismuthoxyd, welcher sich durch die Flamme forttreiben

lässt; beim Verflüchtigen hinterlässt es oft einen Rückstand, der von Beimengungen herrührt. In Salpetersäure ist es auflöslich; die Auflösung giebt durch Zusatz von viel Wasser einen weissen Niederschlag. *K.*

Wismuthamalgam s. unter Amalgam 2. Aufl. Bd. I, S. 651.

Wismuthasche, Cinis bismuthi, s. unter Wismuthoxyd S. 730.

Wismuthbeize. Die Lösung von salpetersaurem Wismuth wird mit Zinnsalz und Weinsteinsäure vermischt als Beize für Lila und Violett auf Baumwolle verwendet.

Wismuthbleierz, syn. Schapbachit (s. Bd. VII, S. 291).

Wismuthblende s. Eulytin.

Wismuthblüthe s. Wismuthocher.

Wismuthblumen, *Flores bismuthi* s. Wismuthoxyd S. 731.

Wismuthbromide. Das Wismuth bildet mit Brom zwei Verbindungen: Wismuthbromür Bi_2Br_2, und Wismuthbromid Bi_2Br_3.

Wismuthbromür.

Zweifach-Bromwismuth, Formel: Bi_2Br_2, ist noch nicht rein dargestellt; wird Wismuthbromid mit Wismuth erhitzt (ähnlich wie bei Darstellung von Wismuthchlorür aus dem Chlorid, s. S. 718), so entsteht eine braune Masse, welche Bromür enthält oder vielleicht Bromür ist (Weber[1]).

Wismuthbromid.

Dreifach-Bromwismuth, Bi_2Br_3, bildet sich beim Erhitzen von gepulvertem Wismuth in Brom oder Bromdampf; krystallisirt wird es nach Niklès erhalten, wenn eine Mischung gleicher Volumen von wasserfreiem Aether und Brom mit überschüssigem gepulverten Wismuth versetzt und die ätherische Lösung eingedampft wird.

Das Wismuthbromid ist nach Serullas[2]) stahlgrau und schmilzt bei 200° C. zu einer rothen Flüssigkeit; nach Weber[3]) ist es in reinem Zustande schwefelgelb, bei einem Gehalt von Bromür aber stahlgrau. Es destillirt bei Luftabschluss als rothe Flüssigkeit über, die zu einer schwefelgelben Masse erstarrt. Wismuthbromid löst sich in wasser- und alkoholfreiem Aether; werden beide Substanzen in einem zugeschmolzenen Glasrohr auf 100° C. erhitzt, so bilden sich zwei Schichten; die schwerere gefärbte Schicht giebt über Schwefelsäure im Vacuum verdampft rhombische Krystalle von Bromwismuthäther = $Bi_2Br_3 + C_8H_{10}O_2 + 4HO$; diese sind sehr zerfliesslich; sie zerstören das Papier. Die Verbindung zieht an der Luft ausserordentlich leicht

[1]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 599; Chem. Centralbl. 1859, S. 811. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXXIII, 323; Pogg. Annal. Bd. XIV, S. 113. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 596; Chem. Centralbl. 1859, S. 811.

Feuchtigkeit an; durch grössere Mengen Wasser zerfällt sie in unlösliches Wismuthoxybromid und gelöste Bromwasserstoffsäure.

Das Wismuthbromid bildet mit den Alkalimetallchloriden unzweifelhaft Doppelsalze, die aber durch Wasser unter Abscheidung von Oxybromür sogleich zersetzt werden; diese Verbindungen sind daher noch wenig bekannt. Eine Verbindung von Bromwismuth mit Bromammonium wird erhalten, wenn die syrupdicke Lösung des ersteren mit Bromammonium erhitzt wird; es ist ein in gelben Blättern oder Prismen krystallisirendes Doppelsalz. Ein Doppelsalz $NH_4Br . Bi_2Br_3 + 2HO$ bildet sich, wenn Wismuth mit einer alkoholischen oder ätherischen Lösung von Brom und Bromammonium behandelt wird, sie krystallisirt in schönen gelben Prismen mit Winkeln von 44°25′ und 35°35′. Dieses Salz löst sich in Alkohol, wird aber durch Wasser gleich zersetzt; bei 100° C. werden die Krystalle grünlich und verlieren Wasser; sie nehmen beim Erwärmen an der Luft aber leicht Sauerstoff auf und verlieren Brom. Ein anderes Salz $= 2NH_4Br . Bi_2Br_3$ krystallisirt in durchsichtigen dichromatischen rhombischen Krystallen, von einer an salpetersaures Uranoxyd erinnernden Farbe (Nicklès[1]). Diese Doppelsalze werden durch Wasser sogleich zersetzt. *Fe.*

Wismuthbutter, syn. Wismuthchlorid (S. 719).

Wismuthchloride. Es sind bis jetzt nur zwei Chloride des Wismuths dargestellt; das Wismuthchlorür Bi_2Cl_2 dem Oxydul entsprechend, und das Wismuthchlorid Bi_2Cl_3 dem Oxyd proportional. Höhere Chloride sind noch nicht bekannt.

Wismuthchlorür.

Einfach - Chlorwismuth. Formel Bi_2Cl_2. Wismuthchlorid lässt sich durch Wasserstoff nicht reduciren, weil es sich schon früher verflüchtigt; wird das Doppelsalz des Chlorids mit Chlorammonium im Wasserstoffgas geglüht, so bildet sich Wismuthchlorür, aber es findet keine vollständige Zersetzung des Ammonium-Wismuthchlorids statt (Schneider).

Reines Wismuthchlorür bildet sich aber unter Abscheidung von regulinischem Quecksilber beim Erhitzen von metallischem Wismuth mit Quecksilberchlorür:

$$Bi_2 + 2Hg_2Cl = Bi_2Cl_2 + 4Hg.$$

Zu seiner Darstellung erhitzt man 1 Thl. feingeschlämmtes Wismuthpulver mit 2 Thln. Quecksilberchlorür in einer zugeschmolzenen Glasröhre mehrere Stunden lang auf 230° bis 250° C.; nach dem Erkalten trennt man die obere schwarze Schicht möglichst rasch wegen der Feuchtigkeit der Luft von dem darunter befindlichen Quecksilber, schmilzt die Masse noch einige Male in zugeschmolzenen Glasröhren um, damit sich das metallische Wismuth und Quecksilber möglichst abscheiden (Schneider[2]). Auch beim Schmelzen von Wismuthmetall mit Wismuthchlorid bildet sich Wismuthchlorür; man erhitzt das Gemenge in zugeschmolzenen Glasröhren auf den Schmelzpunkt des Wismuths, man erhält es einige Zeit bei dieser Temperatur, wobei das Chlorid sich in Folge der Re-

[1]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 837, T. LI, p. 1099; Journ. de pharm. [3.] T. XXXIX, p. 116; T. XL, p. 191; Journ. f. pract. Chem. Bd. LXXIX, S. 14; Chem. Centralbl. 1861, S. 339. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XCVI, S. 130; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 251; Bd. LXVII, S. 36

duction erst kastanienbraun dann dunkelbraun färbt, und lässt es dann langsam erkalten, damit das überschüssige Wismuthmetall, welches deshalb am besten in kleinen Stücken genommen ist, sich absetzt (Weber[1]).

Das Wismuthchlorür ist eine dunkelschwarzbraune Masse von mattem Glanz und erdigem Buch; es ist ohne Zersetzung schmelzbar; bei stärkerem Erhitzen (bei etwa 300° C.) zerfällt es in sich verflüchtigendes Chlorid und zurückbleibendes Metall. Es zieht sehr leicht Feuchtigkeit aus der Luft an und zersetzt sich damit sowie beim Uebergiessen mit Wasser unter Abscheidung von Wismuthoxychlorid; es verbindet sich mit Aether wie das Bromür (Nicklès); verdünnte Mineralsäuren zersetzen es bei Abschluss der Luft unter Bildung von Wismuthoxydsalz und Abscheidung von Wismuthmetall; Kalilauge wandelt es in schwarzgraues Wismuthoxydul um, das aber rasch in Wismuthoxyd übergeht.

Das Wismuthchlorür selbst in geringer Menge färbt das Wismuthchlorid oder dessen Doppelchlorid violett bis schwarz.

Wismuthchlorid.

Dreifach-Chlorwismuth, Wismuthbutter. Formel: Bi_2Gl_3. Wismuth verbrennt im trockenen Chlorgas mit blassblauem Licht zu Wismuthchlorid; dasselbe bildet sich beim Erhitzen von 1 Thl. Wismuthmetall mit 2 Thln. Quecksilberchlorid, sowie durch Abdampfen und Destilliren von gelöstem Wismuthchlorid.

Das Wismuthchlorid ist eine weissliche leicht zu einer öligen Flüssigkeit schmelzbare Masse (daher *Butyrum bismuthi*), welche sich bei mässiger Hitze und bei Luftabschluss unzersetzt verflüchtigt; das specif. Gew. des Dampfes ist = 11,39. Das Chlorid ist sehr zerfliesslich und löst sich in Weingeist. Es verbindet sich mit Aethyloxyd wie Wismuthbromid. Aus einer Lösung in wässeriger Salzsäure krystallisirt ein wasserhaltendes Salz $Bi_2Gl_3 + 2HO$ (Arppe). Das Wismuthchlorid absorbirt leicht Ammoniak; in Wasserstoffgas erhitzt verflüchtigt es sich. Es verbindet sich gern mit Oxyd zu Wismuthoxychlorid oder basischem Wismuthchlorid; solche Verbindungen entstehen beim Erhitzen von Wismuthchlorid bei Luftzutritt in weissen glimmerähnlichen Blättchen, wie namentlich bei Einwirkung von hinreichend Wasser auf Wismuthchlorid, oder beim Fällen von gelöstem salpetersauren Wismuth mit Kochsalzlösung. Wie es scheint, giebt es mehrere Wismuthoxychloride, die von Jacquelain, Arppe, Heintz, Oesten[2]) und Philipps[3]) untersucht sind.

Wismuthbisoxychlorid, zweifach-basisches Wismuthchlorid, Bi_2GlO_2 oder $Bi_2Gl_3 + 2Bi_2O_3$ (bei 100°C. getrocknet), bildet sich, wenn eine Lösung von Wismuthchlorid in wässeriger Salzsäure oder eine Lösung von Wismuth in Salpetersalzsäure in Wasser gegossen oder wenn eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Wismuth langsam zu einer verdünnten Kochsalzlösung gemischt wird. Der Niederschlag ist blendend weiss, er besteht häufig aus kleinen glänzenden Schuppen; er enthält lufttrocken Wasser nach Heintz = HO, nach Philipps = 3HO.

Dieses basische Wismuthchlorid ist unlöslich in Wasser, löslich in Säuren; nur durch Erhitzen mit concentrirter Kalilauge wird das Oxychlorid in Wismuthoxyd und Chlorkalium verwandelt; verdünntes Kali

[1]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 596; Chem. Centralbl. 1859, S. 811. — [2]) Oesten, Poggend. Annal. Bd. CX, S. 428. — [3]) Philipps, Arch. d. Pharm. Bd. XXXIX, S. 41.

zersetzt es selbst beim Sieden nicht. Das Wismuthbisoxychlorid wird beim jedesmaligen Erhitzen gelb; es schmilzt in der Glühhitze, stärker erhitzt verflüchtigt sich Wismuthchlorid und es bleibt ein überbasisches Salz $Bi_2 Gl_3 . 6 Bi_2 O_3$ zurück (Arppe).

Das Wismuthbisoxychlorid ward früher als Schminkweiss oder Perlweiss (*Blanc d'Espagne*) bezeichnet und namentlich als Schminke benutzt, wozu es sehr unpassend ist sowohl wegen der Giftigkeit der Wismuthsalze, als weil sie durch Schwefelwasserstoff so intensiv gefärbt werden.

Das Wismuthchlorid bildet mit Wismuthsulfid ein krystallinisches Wismuthchlorosulfid $Bi_2 S_2 Gl$ oder $Bi_2 Gl_3 + 2 Bi_2 S_3$. Diese Verbindung bildet sich, wenn man in schmelzendes Ammoniumwismuthchlorid gepulvertes Schwefelwismuth bis zur Sättigung einträgt; die dunkelbraune Masse lässt man erkalten, pulvert sie und behandelt mit Wasser, worauf man hinreichend Salzsäure zumischt, um alles überschüssige Chlorwismuth zu lösen. Dieselbe Verbindung bildet sich auch beim Erhitzen von Ammoniumwismuthchlorid mit $^1/_{10}$ Schwefel, oder bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Ammoniumwismuthchlorid bei 250° bis 300° C. Das Wismuthsulfochlorid bildet dunkelgraue lebhaft metallisch-glänzende Nadeln, deren Pulver ziegelroth ist. Im Kohlensäurestrom erhitzt zerfällt die Verbindung in Schwefelwismuth und Chlorwismuth; durch Wasserstoff wird sie zu Metall reducirt unter Bildung von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Wasser und verdünnte Säuren greifen die Verbindung kaum an; concentrirte Salzsäure zersetzt sie unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; concentrirte Salpetersäure oxydirt sie; beim Kochen mit Kalilauge giebt sie Oxysulfuret und Chlorkalium (Schneider[1]).

Das Wismuthchlorid bildet auch mit Wismuthselenid ein Wismuthselenochlorid, $Bi_2 Gl Se_2$ oder $Bi_2 Cl_3 + 2 Bi_2 Se_3$. Es wird durch Einwirkung von Selenwismuth auf schmelzendes Ammonium-Wismuthchlorid erhalten in gleicher Weise wie das Sulfochlorid. Die Verbindung bildet Krystallnadeln, die ein glanzloses schwarzes Pulver geben; sie wird von concentrirter Salzsäure leicht zersetzt; wässeriges kaustisches Kali entzieht der Verbindung das Chlor (Schneider[2]).

Das Wismuthchlorid bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle Doppelsalze, die leicht krystallisirt erhalten werden.

Ammonium-Wismuthchlorid. 1. $2 NH_4 Gl . Bi_2 Gl_3$ erhielt Jacquelain aus einer Lösung von 2 At. Salmiak und 1 At. Chlorwismuth beim Verdunsten in doppelt-sechsseitigen Pyramiden, deren Grundform ein Dodekaëder war.

2. $2 NH_4 Gl . Bi_2 Gl_3 + 5 HO$ erhielt Rammelsberg in Rhombenoctaëdern dem entsprechenden Kalisalz isomorph.

3. $3 NH_4 Gl . Bi_2 Gl_3$ erhielt Arppe aus der Lösung der Salze in dem durch die Formel gegebenen Verhältniss in tafelförmigen rhombischen Krystallen.

Das Ammonium-Wismuthchlorid wird im Wasserstoffstrom auf etwa 300° C. erhitzt zersetzt, es entweicht Salzsäure und Salmiak und der Rückstand schmilzt zu einem schwarzen Oel, das beim Erkalten kasta-

[1]) Pogg. Annal. Bd. CXIII, S. 464; Chem. Centralbl. 1855, S. 12.
[2]) Pogg. Annal. Bd. CXIV, S. 628; Chem. Centralbl. 1855, S. 482.

nienbraun erstarrt; die Masse enthält Wismuthchlorür neben Wismuthchlorid und Salmiak.

Kalium-Wismuthchlorid. 1. $2KCl.Bi_2Cl_3 + 5HO$ krystallisirt nach Jacquelain in Rhombenoctaëdern.

2. $2KCl + Bi_2Cl_3$ krystallisirt nach Arppe in rhombischen Tafeln.

3. existirt noch die Verbindung $3KCl.Bi_2Cl_3$.

Natrium-Wismuthchlorid. 1. $2NaCl.Bi_2Cl_3 + 2HO$ krystallisirt nach Arppe in sechsseitigen Säulen.

2. $2NaCl.Bi_2Cl_3 + 6HO$ nach Jaquelain in gestreiften Prismen.

Wismuthchlorid giebt auch mit Chlorwasserstoff-Chinolin (und wahrscheinlich auch mit anderen Alkaloiden) eine in Wasser unlösliche aus heisser Salzsäure in Nadeln krystallisirende Verbindung. *Fe.*

Wismuthchlorselenid s. unter Wismuthchlorid.

Wismuthcyanid ist noch nicht dargestellt; die Wismuthoxydsalze geben mit Cyankalium einen Niederschlag von Wismuthoxyd (Fresenius); nach Boedecker bildet sich beim Fällen von Wismuthsalz mit concentrirter Lösung von Cyankalium Wismuthsäure (s. d. Art. S. 732); beim Schmelzen von Wismuthoxyd oder Schwefelwismuth mit Cyankalium bildet sich metallisches Wismuth. Cyanwasserstoff fällt das essigsaure Wismuth nicht. *Fe.*

Wismutherze werden diejenigen Minerale genannt, welche wesentlich Wismuth enthalten, wie das Tellurwismuth oder der Tetradymit Bi_2Te_3, der Bismuthin oder Wismuthglanz Bi_2S_3, der Patrinit oder das Nadelerz $2(3PbS.Bi_2S_3) + 3Cu_2S.Bi_2S_3$, der Wittichenit oder der Kupferwismuthglanz $3Cu_2S.Bi_2S_3$, der Emplektit $Cu_2S.Bi_2S_3$, der Chiviatit $2Cu_2S.3Bi_2S_3 + 4(2PbS.3Bi_2S_3)$, der Kobellit $2(3PbS.SbS_3) + 3(3PbS.Bi_2S_3)$, der Saynit oder Nickelwismuthglanz $NiS.(Ni_2, Bi_2)S_3$, der Wismuthocher Bi_2O_3, der Wismuthspath $4Bi_2O_3.3CO_2 + 4HO$, der Eulytin oder das Kieselwismuth und der Karelinit $BiS + 3BiO$ oder $Bi_2S + Bi_2O_3$ (s. Wismuthsulfide S. 742). *K.*

Wismuthfahlerz s. Wittichenit.

Wismuthfluorid, Bi_2F_3, ist in Wasser löslich; beim Abdampfen der Lösung scheidet es sich als weisses Pulver (Wismuthoxyfluorid?) ab.

Wismuthglätte, syn. geschmolzenes Wismuthoxyd.

Wismuthglanz, Bismuthin, nadelförmiger und prismatischer Wismuthglanz, Schwefelwismuth, *Bismuthine*, *Bismuth sulfuré*, *mine de Bismuth sulfureuse*, *Galène de Bismuth*, *Bismuth-Glance*, *Sulphuret of Bismuth*, *Galena Wismuthi*, *Bismuthum sulfure mineralisatum*, Bi_2S_3 nach den Analysen von H. Rose[1]) des von Riddarhyttan in Westmanland in Schweden, von Wehrle[2]) des von Retzbanya in Ungarn, von Genth[3]) des von Riddarhyttan, von

[1]) Gilb. Annal. Bd. LXXII, S. 190. — [2]) Baumgartner's Zeitschrift Bd. X, S. 385. — [3]) Sill. Amer. Journ. [2.] Vol. XXIII, p. 415.

Th. Scheerer[1]) des von Gjellebäck in Norwegen, von Hubert[2]) des von Orawicza in Banat, von Warrington[3]) und von C. Rammelsberg[4]) des aus Cornwall in England. Er krystallisirt orthorhombisch, die Krystalle sind lang prismatisch bis nadelförmig, ähnlich denen des Antimonit, mit dem der Wismuthglanz isomorph ist, daher auch das Prisma $\infty P = 91^0 30'$ ist, welches mit noch anderen Prismen an den Krystallen beobachtet wurde. Sie sind vertical gestreift und meist eingewachsen. Ausserdem findet er sich in derben Massen mit blättriger bis strahliger Bildung, auch ist er krystallinisch körnig, schalig oder stänglig abgesondert und eingesprengt. Er ist vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, deutlich parallel den Querflächen, undeutlich parallel den Basisflächen und denen des Prisma ∞P. Der selten wahrnehmbare Bruch ist unvollkommen muschlig. Der Wismuthglanz ist licht bleigrau bis zinnweiss, läuft mit gelben oder bunten Farben an, ist metallisch glänzend, undurchsichtig, milde, hat die Härte = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 6,4 bis 6,6. Vor dem Löthrohre schmilzt er auf Kohle äusserst leicht mit Aufwallen und Spritzen, beschlägt die Kohle gelb und lässt sich bis auf eine geringe Schlacke verblasen, welche von Beimengungen herrührt und meist auf Eisen und Kupfer reagirt; im Kolben erhitzt, giebt er ein geringes Sublimat von Schwefel und beim Rösten schweflige Säure und ein weisses schmelzbares Sublimat von schwefelsaurem Wismuthoxyd, kommt in starker Hitze ins Kochen und umgiebt sich mit braunem Oxyd. In Salpetersäure ist er unter Abscheidung von Schwefel löslich. *K.*

Wismuthgold, Bismuthaurit nannte C. U. Shepard[5]) eine dem Palladium im Aussehen ähnliche Substanz aus den Goldwäschen in der Grafschaft Rutherford in Nord-Carolina, welche kleine im Inneren fasrige Körner bildet. Die Härte ist = 2,5 bis 3,0, das specif. Gewicht = 12,44 bis 12,9. Die aus Wismuth und Gold bestehende Substanz schmilzt sehr leicht vor dem Löthrohre, giebt weisse Dämpfe und hellgelben Beschlag, der kalt weiss ist; die Kugel krystallisirt beim Erkalten; bei fortgesetztem Blasen wird die Kugel bis zur Hälfte ihrer Grösse vermindert und giebt reines Gold. Von Salpeter- und Salzsäure wird sie etwas angegriffen, in Königswasser aber ist sie leicht löslich, bis auf Spuren eines schweren weissen Niederschlages. Es wurde jedoch[6]) die Vermuthung ausgesprochen, dass die Körnchen durch einen Amalgamationsprocess entstanden sein könnten und kein Mineral wären, worüber weitere Mittheilungen zu erwarten sind. *K.*

Wismuthgold, natürliches[7]), Wismuth Gold und Quecksilber enthaltend, findet sich unter dem Waschgold in Ruitherford-County in Nordcarolina. Es gleicht im Aeussern dem Palladium, hat ein faseriges Gefüge und ein specif. Gewicht von 12,5 bis 12,9. Shepard hielt es für ein Hüttenproduct.

Wismuthgraupen heisst das nach dem Absaigern des Wismuthmetalls in offenen Haufen bleibende geröstete Erz.

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 299. — [2]) Haidinger's Berichte Bd. III, S. 401. — [3]) Phil. Magaz. and Annal. Vol. IX, p. 29. — [4]) Dessen Hand. d. Mineralch. S. 40. — [5]) Sill. Amer. Journ. [2.], Vol. IV, p. 280; Vol. XXIV, p. 112; v. Leonh. N. Jahrb. f. Min. 1849, S. 95. — [6]) Ebendas. Bd. XXIV, S. 281. — [7]) Sill. Amer. Journ. [2.] T. IV, p. 280.

Wismuthhyperoxyd s. unter **Wismuthoxyd** S. 734.

Wismuthjodide. Es existirt ein Wismuthjodid Bi_2I_3. Die Bildung von Wismuthjodür ist noch nicht gelungen; wird Wismuthjodid mit metallischem Wismuth erhitzt, so wird ersteres im Aeussern nicht verändert und beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Salzsäure bleibt metallisches Wismuth als schwarzes Pulver zurück (Weber). Werden gleiche Theile Wismuth und Jod erhitzt, so schmelzen sie zusammen, und es sublimiren metallglänzende Blättchen, deren Zusammensetzung nicht ermittelt ist; wenn sie nicht etwa freies Jod enthalten, müssten sie der Formel Bi_2I_2 entsprechen. Dieser Körper giebt mit Wasser gekocht Jodwasserstoff und basisches Wismuthoxyjodid (Berthemot[1]).

Wismuthjodid.

Dreifach-Jodwismuth. Formel: Bi_2I_3. Es bildet sich beim Erhitzen von Jod mit Wismuth bei Abschluss der Luft. Beim Erhitzen von gepulvertem Wismuth und Jod in einem Kohlensäurestrom bildet sich ein braunrother Dampf, der sich zu grünen metallisch glänzenden Flittern verdichtet. Nach Weber[2]) erhitzt man Wismuth hinreichend stark in Glasröhren und wirft Jod in kleinen Portionen hinzu; es findet eine heftige Einwirkung statt; das dabei gebildete Jodid lässt sich durch Destillation rein erhalten.

Nicklès[3]) leitet Joddampf über ein in einer Röhre erhitztes Gemenge von Sand und gepulvertem Wismuth; das Jodwismuth wird so in schwarzen auffallend glänzenden Krystallen erhalten.

Schneider[4]) erhitzt ein inniges Gemenge von 1 At. (32 Thle.) Wismuthsulfid und 3 At. (47,5 Thle.) Jod in einem langhalsigen lose bedeckten Kolben so lange, bis der ganze Kolben mit braunrothen Dämpfen erfüllt ist, die sich zu schwarzen Krystallblättchen verdichten.

Das Wismuthjodid lässt sich auch auf nassem Wege darstellen, wenn man eine mit Essigsäure versetzte Lösung von salpetersaurem Wismuth mit Jodkalium fällt, oder eine concentrirte Lösung von Jodwismuth in Jodwasserstoffsäure mit Wasser zersetzt. Jodkalium soll auch das Wismuthoxychlorid beim Digeriren vollständig in reines Wismuthjodid verwandeln.

Oder man giesst eine verdünnte Lösung von Wismuthnitrat allmälig unter Umrühren in Jodkaliumlösung; der braune Niederschlag, der etwas Magisterium enthält, wird in concentrirter wässeriger Jodwasserstoffsäure gelöst und dann mit Wasser versetzt, wo sich reines Jodid abscheidet (Rammelsberg[5]).

Das auf trockenem Wege dargestellte Jodwismuth bildet schwarze Krystallblättchen, die isomorph sind mit dem proportionalen Jodarsen und Jodantimon. Die Grundform ist ein Prisma mit hexagonaler Base an den Enden durch Pyramiden zugespitzt, welche durch eine Endfläche abgestutzt sind, so dass die Krystalle wie sechsseitige Tafeln erscheinen. Jodwismuth giebt ein dunkelbraunes Pulver.

Das Wismuthjodid ist schwarz oder grau; im violetten Strahl des

[1]) Journ. de Pharm. T. XIV, Bd. 616. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 596; Chem. Centralbl. 1859, S. 811. — [3]) Compt. rend. T. L, p. 872. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 253. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XLVIII, S. 166.

Spectrums nimmt es eine röthliche Farbe an (Nicklès); es ist luftbeständig; es ist unlöslich in kaltem Wasser und wird davon nicht merkbar verändert, durch kochendes Wasser wird es zersetzt (s. unten), es ist unlöslich in Alkohol, Aether, Fuselöl und Schwefelkohlenstoff; Salzsäure und ätzende Alkalien lösen es. Das Wismuthjodid schmilzt ziemlich leicht unter Verlust von etwas Jod und giebt rothbraune Dämpfe, die sich zu schwarzen Krystallblättchen verdichten. An der Luft erhitzt wird es zersetzt, es bildet sich freies Jod und Oxyjodür. Es absorbirt Ammoniakgas (3 At.) und verwandelt sich in eine ziegelrothe Masse, aus welcher Wasser Jodammonium löst, ohne die Farbe zu ändern.

Das Wismuthjodid löst sich in wässeriger Jodwasserstoffsäure; die Lösung giebt beim Verdunsten über Schwefelsäure Rhombenoctaëder eines Jodwasserstoff-Wismuthjodids: $Bi_2I_3 . HI + 8 HO$.

Wismuthbisoxyjodid, $Bi_2I_3 . 2 Bi_2O_3$ oder Bi_2O_3I bildet sich analog dem entsprechenden Oxychlorid durch Zersetzen von Wismuthjodid mit Wasser. Dasselbe Oxyjodid entsteht bei längerem Erhitzen von Wismuthjodid in einem lose bedeckten Tiegel. Das durch Erhitzen dargestellte Oxyjodid bildet kupferrothe glänzende rhombische Blättchen; sie sind an der Luft unveränderlich und werden weder von kaltem noch von siedendem Wasser merkbar zersetzt; auch verdünnte Lösungen der reinen Alkalien und der kohlensauren Alkalien zersetzen das Wismuthoxyjodid nicht; durch concentrirte Kalilauge für sich oder leichter nach Zusatz von Schwefelammonium wird es zersetzt. In Salzsäure löst das basische Wismuthjodid sich schon in der Kälte mit gelber Farbe; Salpetersäure zersetzt es unter Abscheidung von Jod. Bei Luftabschluss sublimirt das Oxyjodid zum Theil unzersetzt; bei Luftzutritt stark erhitzt giebt es freies Jod und Wismuthoxyd (Schneider[1]).

Wismuthjodid kann sich auch mit Wismuthsulfid verbinden. Wismuthjodosulfid, $Bi_2I_3 . 2 Bi_2S_3$ oder Bi_2IS_2, bildet sich bei Einwirkung von Jod oder Jodwismuth auf Schwefelwismuth. Der beim Erhitzen von Jod und Schwefelwismuth behufs der Darstellung von Jodwismuth (s. oben) bleibende Rückstand enthält neben Jodwismuth dieses Wismuthbisulfojodid; Salzsäure löst ersteres auf und lässt letzteres zurück.

Wird Schwefelwismuth zu geschmolzenem Jodwismuth gesetzt, so lange ersteres sich noch löst, so bildet sich beim Erkalten reichlich Jodosulfür, welches beim Behandeln mit Salzsäure zurückbleibt.

Das Wismuthbisulfojodid bildet glänzende stahlgraue Krystallnadeln, die mit dem Wismuthglanz Aehnlichkeit haben (Schneider[2]).

Das Wismuthjodid verbindet sich mit den Alkalimetalljodiden; die dabei entstehenden Doppelverbindungen sind isomorph mit den entsprechenden Antimonverbindungen; sie lassen sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. Sie sind von Nicklès[3]) und von Linau[4]) untersucht.

Ammonium-Wismuthjodid. 1. $NH_4I . Bi_2I_3 + 2 HO$ bildet sich beim Behandeln von Wismuth mit Jod bei Gegenwart einer gesättigten Salmiaklösung. Das Salz bildet tiefschwarze Krystallnadeln; es ist isomorph mit dem analog zusammengesetzten Kaliumsalz; die Krystalle verlieren das Krystallwasser über Schwefelsäure wie in der

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 424. — [2]) A. a. O. S. 422. — [3]) Poggend. Annal. Bd. CXI, S. 240. — [4]) Pogg. Annal. Bd. CXI, S. 240; Jahresber. 1860, S. 177.

Wärme; sie werden schon bei 100° C. zersetzt. Im verschlossenen Gefässe erhitzt entweicht Jodammonium, während Jodwismuth zurückbleibt. Beim Erhitzen an offener Luft bleibt Wismuthoxyjodid zurück. Im violetten Strahl des Spectrums verändert das Doppelsalz seine Farbe und wird mehr roth. Das Ammonium-Wismuthjodid wird durch Wasser zersetzt unter Bildung von basischem Jodid; mit wässerigem kohlensauren Alkali gekocht wird es vollkommen zersetzt unter Abscheidung von reinem Wismuthoxyd.

Ni c klès stellt ein Salz: $2 NH_4 I . Bi_2 I_3 + 5 HO$ dar durch Schütteln von Jod mit Jodammonium, Wismuth und gewöhnlichem Weingeist.

Ein Salz $4 NH_4 I . Bi_2 I_3 + 3 HO$ bildet grosse dunkelrothbraune rectanguläre Prismen; das Pulver ist zinnoberroth und wird beim Trocknen schwarz (Linau).

Barium-Wismuthjodid, $2 BaI . Bi_2 I_3 + 18 HO$, bildet kleine glänzende hochrothe rhombische Prismen; das Pulver ist carminroth, nach dem Trocknen schwarz (Linau).

Calcium-Wismuthjodid, $2 CaI . Bi_2 I_3 + 28 HO$, bildet dunkelrothe glasglänzende rhombische Prismen; das Pulver ist carminroth, es verliert das Wasser erst bei 150° C. und wird dann schwarz (Linau).

Kalium-Wismuthjodid. 1. $2 KI . Bi_2 I_3 + 4 HO$ bildet sich beim Abdampfen einer Lösung von Wismuthjodid in Jodkalium.

2. Wird das saure Wismuthjodid, $Bi_2 I_3 . HI$, in Jodkalium gelöst abgedampft, so bilden sich kleine schwarze Krystalle, wahrscheinlich $4 KI . Bi_2 I_3 + HI$; beim Erwärmen des Salzes entweicht Jodwasserstoff und es bleibt ein rothes Salz $4 KI . Bi_2 I_3$.

3. $KI . Bi_2 I_3 + 2 HO$ bildet sich, wenn gepulvertes Wismuth mit einer concentrirten Lösung von Chlorkalium übergossen und dann mit Jod behandelt wird; das Doppelsalz krystallisirt nach einigen Tagen in geraden Säulen, welche isomorph sind mit dem entsprechenden Ammonium-Wismuthbromid (s. S. 718) und sich diesem auch ähnlich verhalten (Nicklès).

Die Kalium-Jodwismuthverbindungen lösen sich in wenig Wasser, bei Zusatz von mehr Wasser scheidet sich braunes Jodid ab, das bei überschüssigem Wasser rothes Oxyjodid und Jodwasserstoff giebt.

Magnesium-Wismuthjodid, $MgI . Bi_2 I_3 + 12 HO$, krystallisirt in dunkelgranatrothen Prismen, die ein carminrothes Pulver geben, das erst bei 150° C. wasserfrei und dann schwarz wird (Linau).

Natrium-Wismuthjodid. 1. $NaI . Bi_2 I_3 + 2 HO$ wird aus Wismuth und Jod mit Hülfe von Kochsalzlösung dargestellt in ähnlicher Weise wie die analogen Kalium- und Ammoniumsalze, mit welchem das Natriumsalz isomorph ist. Es bildet schwarzbraune rhombische Prismen, die leicht verwittern (Nicklès).

2. $3 NaI . 2 Bi_2 I_3 + 24 HO$ krystallisirt in kleinen granatrothen rectangulären Prismen (Linau).

Jodwismuth löst sich auch leicht in den Bromalkalimetallen und bildet krystallisirbare Doppelsalze, die wenig untersucht sind.

Nicklès[1]) hat ein Doppelsalz von Bromammonium mit Wismuthjodobromid, $NH_4 Br . Bi_2 (BrI)_3 + 2 HO$ dargestellt und ein Doppelsalz von Antimon- und Wismuthjodid mit Jodnatrium, $NaI . (Bi_2 Sb) I_3 + 2 HO$; beide sind dem Ammonium-Wismuthjodid isomorph und haben ähnliche Eigenschaften wie dieses.

[1]) Compt. rend. T. LI, S. 1098.

Diese Doppelsalze werden durch Sättigen concentrirter Jodalkalimetalllösungen mit Jodwismuth und Verdunsten erhalten.

Zink-Wismuthjodid, $ZnI . Bi_2I_3 + 12 HO$, ist dem Magnesiumsalz sehr ähnlich; es verliert aber alles Krystallwasser schon bei 100°C. (Linau).

Doppelsalze von Jodwismuth mit den Jodüren von Eisen, Kadmium und Silber liessen sich nicht darstellen (Linau). *Fe.*

Wismuthjodosulfuret s. S. 724.

Wismuthit, s. Wismuthspath.

Wismuthkobalt s. Wismuthkobalterz.

Wismuthkobalterz Wismuthkobalt, Wismuthkobaltkies, Kerstenit nannte Kersten [1]) ein Mineral von Schneeberg in Sachsen, welches nach ihm 77,96 Arsen, 3,88 Wismuth, 1,02 Schwefel, 9,89 Kobalt, 4,77 Eisen, 1,30 Kupfer, 1,10 Nickel enthält und wahrscheinlich ein durch Beimengungen modificirter Smaltit ist. *K.*

Wismuthkobaltkies s. Wismuthkobalterz.

Wismuthkupfererz s. Wittichenit.

Wismuthlegirungen. Das Wismuth lässt sich mit den meisten Metallen leicht durch Schmelzen vereinigen; die Legirungen zeichnen sich vielfach durch Sprödigkeit aus, zum Theil durch leichte Schmelzbarkeit und dadurch, dass manche derselben beim Erkalten zwei Erstarrungspunkte zeigen, indem die Legirung sich trennt in eine schwerer schmelzbare zuerst erstarrende, und eine leichter schmelzbare später erstarrende; manche der Wismuthlegirungen dehnen sich beim Erstarren aus.

Wismuth und Antimon schmelzen in allen Verhältnissen zusammen zu einem spröden Metall. Die specifischen Gewichte solcher Legirungen sind von Matthiessen und Holzmann bestimmt und zugleich nach der Zusammensetzung berechnet:

	Gefunden.	Berechnet.
Sb_2Bi_2	7,864	7,856
$Sb\,Bi_2$	8,392	8,385
$Sb\,Bi_4$	8,886	8,888
$Sb\,Bi_8$	9,277	9,272
$Sb\,Bi_{12}$	9,435	9,433

Wismuth mit Arsen lässt sich in verschiedenen Verhältnissen zusammenschmelzen; es verliert aber beim Erhitzen an der Luft wie bei Abschluss der Luft fast alles Arsen.

Wismuth mit Blei (s. unter Blei 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 96). Die Legirungen, welche auf 1 Thl. Blei 4 bis 8 Thle. Wismuth enthalten, ziehen sich beim Erkalten etwas zusammen (Matthiessen). Die Legirung Bi_2Pb_3 zeigt die grösste Contraction, ihr specif. Gewicht = 11,108. Matthiessen und Carty haben die specifischen Gewichte solcher Legirungen direct bestimmt und diese Zahlen mit dem berechneten Gewicht verglichen:

[1]) Schweigg. Jahrb. Bd. XLVII, S. 265.

	Gefunden.	Berechnet.
$Bi_{60}Pb$	9,844	9,845
$Bi_{48}Pb$	9,845	9,850
$Bi_{40}Pb$	9,850	9,856
$Bi_{24}Pb$	9,887	9,877
$Bi_{20}Pb$	9,893	9,887
$Bi_{16}Pb$	9,934	9,902
$Bi_{12}Pb$	9,973	9,927
Bi_8Pb	10,048	9,974
Bi_4Pb	10,235	10,098
Bi_2Pb	10,538	10,290
Bi_2Pb_2	10,956	10,541
Bi_2Pb_4	11,141	10,805
Bi_2Pb_6	11,161	10,942
Bi_2Pb_8	11,188	11,026
Bi_2Pb_{10}	11,196	11,083
Bi_2Pb_{24}	11,280	11,238
Bi_2Pb_{100}	11,331	11,340

Wismuth mit Eisen (s. unter Eisen 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 617).

Wismuth mit Gold. Beide Metalle schmelzen leicht zusammen. Die Legirungen ziehen sich beim Erkalten zusammen, so dass dabei flüssiges Metall durch die erstarrte Oberfläche hervorbricht. Matthiessen und Holzmann haben das specifische Gewicht solcher Legirungen bestimmt und das gefundene Gewicht verglichen mit dem berechneten:

	Gefunden.	Berechnet.
$Bi_{180}Au$	9,872	9,873
$Bi_{80}Au$	9,942	9,935
$Bi_{40}Au$	10,076	10,046
$Bi_{16}Au$	10,452	10,362
Bi_8Au	11,025	10,840
Bi_4Au	12,067	11,659
Bi_2Au	13,403	12,898
$Bi\,Au$	14,844	14,462

1920 Thle. Gold werden durch 1 Thl. Wismuth noch spröde. 11 Thle. Gold und 1 Thl. Wismuth geben eine grünliche spröde Legirung von 18,038 specif. Gewicht.

Natürlich findet sich Wismuthgold im Waschgold von Rutherford-County, Nordamerika (s. S. 722).

Wismuth mit Kadmium. Diese Legirungen sind hart; nur wenn beide Metalle im Verhältniss Cd_3Bi und Cd_2Bi sind, ziehen sie sich beim Erkalten etwas zusammen (Matthiessen).

Bei diesen Legirungen hat Matthiessen das specifische Gewicht durch den Versuch gefunden und es mit dem berechneten verglichen:

	Gefunden.	Berechnet.
Cd_6Bi_2	9,079	9,067
Cd_4Bi_2	9,195	9,181
Cd_2Bi_2	9,388	9,380
$Cd\,Bi_2$	9,554	9,550
$Cd\,Bi_4$	9,669	9,668
$Cd\,Bi_8$	9,737	9,740
$Cd\,Bi_{12}$	9,766	9,766

Wismuth, Kadmium und Blei. 7 Wismuth, 1 Kadmium und 6 Blei schmelzen bei 82° C. (Wood). Diese Legirung hat eine dem Platin ähnliche Farbe und einen hellen Metallglanz, der sich an der Luft nicht leicht verändert; sie ist in dünnen Platten biegsam, lässt sich hämmern und hat nahe die Härte von Wismuth.

Wismuth mit Kalium. Die Legirung lässt sich direct darstellen oder durch Glühen von Wismuth mit Weinstein erhalten; die Legirungen sind leicht oxydirbar, sie können sich an der Luft entzünden und zersetzen leicht das Wasser. Solche Legirungen dienen zur Darstellung der organischen Wismuthradicale. Breed[1]) erhält eine solche Legirung,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 106.

indem er 20 Unzen Wismuthpulver mit 16 Unzen Weinstein gemengt langsam zur Verkohlung erhitzt, dann aber rasch bis zum Weissglühen bringt. Die Masse ist silberweiss, blättrig krystallinisch, sie ist spröde, leicht zu pulvern, oxydirt sich langsam an der Luft und zerlegt das Wasser.

Eine Legirung von Wismuth, Kalium und Eisen soll sich beim Glühen von Wismuth mit Eisen und Weinstein bilden.

Wismuth und Kupfer s. unter Kupferlegirungen Bd. IV, S. 726.

Wismuth und Natrium verhalten sich wie die Kaliumlegirung.

Wismuth und Nickel bilden spröde blättrige Legirungen. Miller und Dick[1]) haben eine Wismuth-Nickellegirung Bi_4Ni untersucht, die nach ihnen etwas Schwefelkupfer enthält, in Tafeln des rhombischen Systems krystallisirt und 9,46 specif. Gewicht hat.

Diese Legirung hat in den Bestandtheilen Aehnlichkeit mit der von Werther untersuchten, welche 78,7 Wismuth auf 10,1 Nickel und 2,3 Schwefel enthielt, und die erhalten wird beim Schmelzen von unreinem Wismuth mit Soda und Schwefel; ihre Zusammensetzung kann durch die Formel $Ni_3Bi_{12} + 2\ NiS$ ausgedrückt werden (Werther[2]).

Wismuth und Palladium. Gleiche Theile beider Metalle geben eine graue Legirung von 12,58 specif. Gewicht, fast so hart wie Stahl (Chenevix).

Wismuth und Platin. 1 Thl. Platinschwamm soll mit 2 Thln. Wismuth ein bläulichgraues sprödes Metall geben von blättrigem Bruch, aus dem beim ruhigen Schmelzen beide Metalle sich wieder grösstentheils trennen.

Wismuth und Quecksilber s. unter Amalgam 2. Aufl. Bd. I, S. 651.

Wismuth, Quecksilber und Blei s. unter Amalgam 2. Aufl. Bd. I, S. 651.

Wismuth und Rhodium. Die Legirung von 1 Rhodium mit 3 Wismuth ist in Königswasser vollständig löslich (Wollaston.)

Wismuth und Silber s. Silberlegirungen Bd. VII, S. 950. Matthiesen und Holzmann haben das specifische Gewicht von solchen Legirungen bestimmt und es mit den berechneten verglichen:

	Gefunden.	Berechnet.
$Bi_{48}Ag$	9,820	9,836
$Bi_{24}Ag$	9,836	9,848
$Bi_8\ Ag$	9,899	9,893
$Bi_4\ Ag$	9,966	9,949
$Bi_2\ Ag$	10,068	10,034
$Bi_2\ Ag_4$	10,323	10,249

Das natürliche Wismuthsilber[3]) von Chili entspricht nach Forbes nahe der Formel: Ag_6Bi.

Wismuth und Zink. Werden Wismuth und Zink mit einander geshmolzen, so trennen sich die Metalle beim langsamen Erkalten so von einander, dass das Zink nur etwa 2 Proc. Wismuth gelöst hält, das Wismuth aber 8 bis 14 Proc. Zink (Matthiessen u. v. Bose[4]).

Wismuth und Zinn. Beide Metalle lassen sich leicht legiren;

[1]) Philos. Mag. T. XII, p. 48; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 127. Sie fanden 88,5 Wismuth, 5,6 Nickel, 2,29 Kupfer und 2,82 Schwefel. Da unzweifelhaft Cu_2S vorhanden ist, so kann der Schwefel nicht allein vom Kupfer gebunden sein, sondern es bleiben noch 2,2 Schwefel für Nickel oder Wismuth. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 227. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCI, S. 16. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 324.

die Legirungen zeichnen sich aus durch niedern Schmelzpunkt; bei grösserem Gehalt an Wismuth sind sie spröde, bei grösserem Zinngehalt unter dem Hammer dehnbar. 40 Zinn auf 1 Wismuth ist ganz ductil, 25 Zinn auf 1 Wismuth ist wenig ductil, 3 Zinn auf 1 Wismuth ist pulverisirbar, hat matten grauen Bruch und 7,77 specif. Gewicht; 1 Zinn und 1 Wismuth ist sehr spröde, von feinkörnigem Bruch, von 8,345 specif. Gewicht. Kochende Salzsäure entzieht diesen Legirungen alles Zinn und etwas Wismuth (Chaudet).

Der Schmelzpunkt von 8 Zinn und 1 Wismuth ist 199° C., 2 Zinn und 1 Wismuth = 166° C., 1 Zinn und 1 Wismuth = 138°C. (Lewis), 5 Zinn auf 6 Wismuth = 131° bis 137°C. (Döbereiner). Nach Thomson schmilzt $SnBi_2$ (specif. Gewicht 8,709, berechnet 8,972) bei 137,8°C.; Sn_2Bi_2 (specif. Gewicht 8,418, berechnet 8,513) bei 134,4°C. Nach Rudberg zeigt die Legirung von 177 Zinn auf 208 Wismuth (nahe 5 Thle. Zinn auf 6 Wismuth) Sn_3Bi_2 nur einen Erstarrungspunkt von 143°C.; bei allen übrigen Legirungen erstarrt ein Theil der Legirung bei höherer Temperatur, wo eine schwer schmelzbare Legirung fest wird, während der flüssig bleibende Theil dann zuletzt bei 143° C. fest wird. Die Legirung trennt sich also beim langsamen Abkühlen in eine schwerer schmelzbare und eine leichter schmelzbare, letztere wäre Sn_3Bi_2; bei der Legirung Sn_4Bi_4 zeigt sich der höhere Erstarrungspunkt bei 190° C., Sn_2Bi bei 160°C., SnBi bei 150°C., Sn_2Bi_3 bei 170°C. und $SnBi_2$ bei 190° C. Matthiessen und Carty haben das specifische Gewicht verschiedener Legirungen untersucht und es mit dem nach dem specifischen Gewicht der Bestandtheile berechneten verglichen; sie geben die Zusammensetzung nach Atomgewichten an:

	Gefunden.	Berechnet.
$Sn_{44}Bi_2$	7,438	7,438
$Sn_8\ Bi_2$	7,943	7,925
$Sn_6\ Bi_2$	8,112	8,071
$Sn_4\ Bi_2$	8,339	8,305
$Sn_2\ Bi_2$	8,772	8,738
$Sn\ Bi_2$	9,178	9,132
$Sn\ Bi_4$	9,435	9,423
$Sn\ Bi_8$	9,614	9,606
$Sn\ Bi_{12}$	9,675	9,674
$Sn\ Bi_{20}$	9,737	9,731
$Sn\ Bi_{60}$	9,784	9,792
$Sn\ Bi_{88}$	9,803	9,801
$Sn\ Bi_{180}$	9,814	9,812
$Sn\ Bi_{400}$	9,815	9,818

Die grösste Zusammenziehung zeigt die Legirung Sn_5Bi_2, ihr specif. Gewicht = 8,199.

Wismuth, Zinn und Antimon, Bi_2Sn_4Sb, ist eine spröde Legirung von 7,88 specif. Gewicht.

Wismuth, Zinn, Antimon und Blei ist das Queensmetall, s. unter Antimonlegirungen 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 79.

Wismuth, Zinn, Antimon und Kupfer kommt als Britanniametall vor, s. bei d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 454.

Wismuth, Zinn und Blei s. unter Bleilegirungen 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 98.

Wismuth, Zinn, Blei und Kadmium. Wood[1]) hat in neue-

[1]) Sillim. Amer. Journ. 1860, p. 271; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 271 und 376; Chem. Centralbl. 1861, S. 28, 1862, S. 344.

rer Zeit auf den niedrigen Schmelzpunkt dieser Legirung aufmerksam gemacht. Eine Legirung von 7 bis 8 Wismuth, 2 Zinn, 4 Blei und 1 bis 2 Kadmium ist nach ihm bei 71° C. vollkommen flüssig und erstarrt bei 65,5° C. Die Legirungen, 4 Wismuth, 2 Blei, 1 Zinn und 1 Kadmium oder 15 Wismuth, 8 Blei, 4 Zinn und 3 Kadmium haben den gleichen Schmelzpunkt von 65° C.; nach Lipowitz ist die Legirung von 15 Wismuth, 8 Blei, 4 Zinn und 3 Kadmium bei 55° C. weich und bei 60° C. schon vollkommen flüssig.

Zur Darstellung der Verbindung wird Blei geschmolzen, dann Wismuth, danach Zinn und zuletzt Kadmium zugesetzt.

Diese Legirung ist fast silberweiss und hat starken metallischen Glanz, der sich gut an der Luft hält; das Metall ist hart, liefert aber dünn ausgegossen biegsame Bleche; es hat einen feinkörnigen Bruch und lässt sich feilen; sein specif. Gewicht ist = 9,4.

Diese Legirung kann zum Plombiren von Zähnen, zum Abformen, unter Umständen als Loth benutzt werden.

Wismuth, Zinn, Blei und Quecksilber s. unter Bleilegirungen 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 99. *Fe.*

Wismuthnickelkies s. Saynit.

Wismuthniederschlag s. *Bismuthum praecipitatum* s. basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

Wismuthocher, Wismuthocker, Wismuthblüthe, Wismuthoxyd, *Bismuth oxydé*, *Ocre de Bismuth*, *Oxyde de Bismuth*, *Fleur de Bismuth*, *Mine de Bismuth calciforme*, *Bismuth-Ochre*, *Oxide of Bismuth*, nach Lampadius[1]) aus 86,3 Wismuthoxyd, 5,2 Eisenoxyd, 4,1 Kohlensäure, 3,4 Wasser bestehend, findet sich eingesprengt, angeflogen, selten derb, erdig mit ebenem bis muschligem Bruche, ist gelb, grau bis grün, undurchsichtig, matt, schimmernd oder etwas demantartig glänzend, ist weich, zerreiblich, hat das specif. Gewicht = 4,361 und lässt sich vor dem Löthrohre auf Kohle leicht zu Wismuth reduciren. In Salpetersäure ist er löslich. Solcher Wismuthocher findet sich als Zersetzungsproduct wismuthhaltiger Minerale, wie des Nadelerzes, Wittichenits und Tetradymits, wie G. Suckow[2]) und C. T. Jackson[3]) fanden. *K.*

Wismuthoxychloride s. unter Wismuthchlorid.

Wismuthoxyde. Das Wismuth oxydirt sich längere Zeit der Luft ausgesetzt auf der Oberfläche, wobei es sich mit einer grauen Haut von einem Suboxyd bedeckt; dieses bildet sich leichter beim Schmelzen von Wismuth an der Luft, wobei das Metall sich nach und nach ganz in ein solches bräunlichgraues Pulver, früher als Wismuthasche *Cinis bismuthi* bezeichnet, verwandelt. Säuren zerlegen dieses Suboxyd leicht in sich lösendes Oxyd und zurückbleibendes Metall. Beim Erhitzen bis zum Glühen an der Luft oxydirt das Wismuth sich vollständig zu Wismuthoxyd Bi_2O_3. Diesem Oxyd kann nun Sauerstoff entzogen oder es höher oxydirt werden. Wir kennen hauptsächlich drei Wismuthoxyde:

[1]) Dessen Handb. z. chem. Annal. S. 286. — [2]) Dessen Verwitter. im Mineralreich S. 14. — [3]) Annal. des min. T. III, p. 692.

Wismuthoxydul Bi_2O_2;
Wismuthoxyd Bi_2O_3;
Wismuthsäure Bi_2O_5.

Es giebt dann noch ein weiteres Wismuthoxyd Bi_2O_4, welches sich aber auch analog der antimonigen Säure und der Untersalpetersäure als Wismuthoxyd-Wismuthsäure $Bi_2O_3 . Bi_2O_5$ (s. d. S. 734) ansehen lässt.

Wismuthoxydul.

Formel: Bi_2O_2. A. Vogel[1]) hatte schon früher durch Einwirkung von Zinnchlorür auf basisch-salpetersaures Wismuthoxyd ein schwarzes zinnhaltendes Pulver erhalten, das sich an der Luft allmälig oxydirte, beim Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Oxyd verglimmt und sich in Salzsäure löst. Rein stellte Schneider[2]) 1853 zuerst dieses Oxydul dar durch Einwirkung von Zinnoxydul auf Wismuthoxyd in alkalischer Lösung. Am leichtesten erhält man diesen Körper, wenn man ein Gemisch der schwach sauren Lösungen von gleichen Theilen Zinnchlorür und Wismuthchlorid allmälig in eine verdünnte Kalilösung (1 Kali auf 16 Wasser) giesst, so aber dass Kali überschüssig bleibt; es fällt Wismuthoxydul als brauner voluminöser Körper nieder; durch Behandlung mit concentrirter Kalilösung bei 40° C. entzieht man ihm die beigemengte Zinnsäure.

Das so dargestellte Wismuthoxydul ist schwarzgrau, mehr oder weniger krystallinisch; es oxydirt sich im feuchten Zustande an der Luft rasch; beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu Oxyd. Wird es in einer Atmosphäre von Kohlensäure geglüht, so geht es unter Verlust von etwas (1 Proc. oder $^1/_4$ Aeq.) Wasser in ein krystallinisches hellgraues Pulver über, das sich an der Luft nicht mehr verändert. Die Wismuthoxydulsalze sind kaum bekannt.

Wismuthoxyd giebt mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme behandelt ein farbloses Glas, das beim Erkalten schwarz wird, indem sich Oxydul bildet (Berzelius).

Wismuthoxyd.

Formel; Bi_2O_3. Dieses Oxyd findet sich natürlich als Wismuthocker. Es bildet sich durch Oxydation von Wismuthmetall in einer kohlensäurefreien Atmosphäre bei Gegenwart von Wasser, sowie beim hinreichenden Glühen des Metalls an der Luft; bei nicht zu starkem Glühen bildet sich zuerst graue Wismuthasche, die bei fortgesetztem Erhitzen zu gelbem Oxyd wird. Bis zum Kochen erhitzt verbrennt das Wismuth mit schwacher bläulich weisser Flamme, wonach die Dämpfe des Oxyds sich an kälteren Körpern anlegen als Wismuthblumen *flores bismuthi*.

Reines Wismuthoxyd wird durch Glühen von Wismuth an der Luft, leichter durch gelindes Erhitzen von basisch-salpetersaurem oder kohlensaurem Wismuth als ein hellgelbes oder blass citrongelbes Pulver[3]) von 8,17 (Karsten), 8,96 (Bollay) specif. Gewicht erhalten. Durch

[1]) Kastner's Archiv Bd. XXIII, S. 86. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 45: Journ. für prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 29.

[3]) Otto bemerkte, dass Wismuthoxyd zuweilen sich am Licht ausserordentlich leicht dunkel färbt; das Oxyd scheint jedoch selten diese Empfindlichkeit gegen Licht zu zeigen, da sie jedenfalls selten beobachtet ist.

Schmelzen von Wismuthoxyd mit Kalihydrat oder durch Kochen von Wismuthoxydhydrat mit Kalilauge erhält man Wismuthoxyd in kleinen gelben glänzenden Krystallnadeln; nach Nordenskiöld sind die beim Schmelzen mit Kalihydrat erhaltenen Krystalle von Wismuthoxyd rhombische Prismen.

Das Oxyd wird beim Erhitzen vorübergehend dunkler, zuletzt rothbraun; es schmilzt in der Hitze zu einer braunen Masse; die beim Erkalten zu gelber Wismuthglätte erstarrt; beim Schmelzen in einem Thontiegel nimmt das schmelzende Oxyd leicht Kieselsäure auf und bildet dann nach dem Erkalten ein gelbliches Glas.

Das Wismuthoxyd verflüchtigt sich bei Weissglühhitze; es wird in der Hitze reducirt durch Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd und kohlenstoffhaltende Körper, durch Kalium und andere Metalle, besonders auch durch Blei, sowie durch Glühen mit Salmiak und Cyankalium (s. S. 714). Es wird dagegen beim Schmelzen mit Alkalien bei Gegenwart von Sauerstoff sowie beim Kochen mit Aetzlauge unter Einwirkung von Chlor leicht höher oxydirt, ähnlich wirken unterchlorigsaure Alkalien in alkalischer Lösung, nach Schrader aber nur beim Kochen nicht in der Kälte (s. unten); je nach der Concentration der Kalilauge, ihrer relativen Menge, der Dauer der Einwirkung u. s. w. entstehen hier Producte von gelber, rother oder brauner Farbe, von krystallinischer oder von amorpher Beschaffenheit, einige gänzlich sich in concentrirter Salpetersäure lösend, andere dabei einen Rückstand lassend (s. unten Wismuthsäure).

Das Wismuthoxyd löst sich in verdünnten Säuren, Wismuthoxydsalze (s. S. 737) bildend. Wenn man gelöstes salpetersaures Wismuth in eine Lösung von reinem Alkalihydrat tröpfelt, so scheidet sich weisses Wismuthoxydhydrat ab $= Bi_2O_3 . HO$ (bei 100°C. getrocknet, Arppe). Das Hydrat löst sich leicht in Säuren; beim stärkeren Erhitzen verliert es das Hydratwasser.

Wismuthoxyd und Wismuthoxydhydrat bilden mit Säuren die Wismuthoxydsalze, es ist aber eine schwache Base und sättigt die Säuren nicht vollständig (s. Wismuthoxydsalze); aus einer Lösung von Eisenoxyd- Chromoxyd- oder Thonerdesalz fallen beim Sieden mit Wismuthoxyd oder dessen Hydrat die genannten Basen vollständig heraus, während zugleich basisches Wismuthsalz sich abscheidet. Die Salze von Mangan- Eisen- Kobalt- Nickeloxydul Blei- Zink- und Kupferoxyd werden in dieser Weise nicht zersetzt (Lebaigue[1]).

Unterchlorigsaure Alkalien oxydiren das Wismuthoxyd nach Schiff schon in der Kälte; nach Schrader erst beim Erhitzen; nach ihm fällt aus einem kalten Gemenge von Wismuthsalz mit unterchlorigsaurem Natron durch Zusatz von Alkali reines Wismuthoxyd nieder, das durch Auswaschen frei von Alkali und von Chlor erhalten werden kann.

Wismuthsäure.

Formel: Bi_2O_5. Diese Verbindung bildet sich auf trockenem Wege beim Glühen von Wismuthoxyd mit Kalihydrat bei Zutritt von Luft oder bei Gegenwart von chlorsaurem Kali; auf nassem Wege bei Einwirkung von Chlor oder unterchlorigsaurem Salz auf ein heisses Gemenge

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXIX, p. 51.

von Wismuthoxydhydrat mit Kalilauge. Die Wismuthsäure so dargestellt, enthält meistens Wismuthoxyd und Alkali. Die Bedingungen, unter welchen sich reine Wismuthsäure bildet, sind durchaus noch nicht festgestellt.

Zur Darstellung von Wismuthsäure soll man nach Arppe Wismuthoxyd (durch Kochen des Nitrats mit Kali erhalten) mit einem nicht zu grossen Ueberschuss von ganz concentrirter Kalilauge versetzt kochend mit Chlorgas behandeln, bis sich ein braunes Pulver gebildet hat.

Nach Schiff[1]) soll salpetersaures Wismuth $^1/_4$ Stunde mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Kalk gekocht werden; es bildet sich hier unter Entwickelung von Chlor und Sauerstoff zuerst rothes Wismuthsäurehydrat (s. unten), welches bei fortgesetztem Kochen sich in braune Wismuthsäure verwandelt, die aber noch etwas Wismuthoxychlorid enthält.

Die wasserfreie Wismuthsäure ist ein braunes Pulver, ähnlich dem Bleihyperoxyd; sie verliert beim Erhitzen Sauerstoff, wobei zuerst intermediäre Oxyde von verschiedener Farbe (s. unten), zuletzt Wismuthoxyd entstehen. Wässerige Säuren, auch Salpetersäure, zerlegen die Wismuthsäure unter Abscheidung von Sauerstoff, Salzsäure entwickelt damit Chlor. Guajaktinctur wird von Wismuthsäure gebläut. Oxydirbare Körper, schweflige Säure u. a. reduciren die Wismuthsäure leicht; weingeistige Lösungen von Zucker oder Oxalsäure reduciren sie nicht; die alkalische Zuckerlösung reducirt sie schnell, wobei zuerst intermediäre Oxyde entstehen, zuletzt aber Metall sich abscheidet (Schiff).

1. Rothes Wismuthsäuremonohydrat, $HO.Bi_2O_5$, entsteht, wenn ein grosser Ueberschuss von heisser ganz concentrirter Lösung von Kalihydrat (so dass sie beim Erkalten gesteht) mit Wismuthoxyd im raschen Kochen erhalten und dann mit Chlor behandelt wird, bis sich das Oxyd in ein schweres rothes Pulver verwandelt hat, während die Flüssigkeit sich auch roth färbt. Durch Abwaschen des Niederschlags mit Wasser, Digeriren mit verdünnter Salpetersäure und danach folgendes Auskochen mit Wasser wird beigemengtes Wismuthoxyd und Kali entfernt und es bleibt Wismuthsäurehydrat (Arppe). Nach Schiff bildet sich derselbe Körper beim Kochen von salpetersaurem Wismuth mit Chlorkalklösung (s. oben). Nach Schrader enthalten die nach Arppe's Methode dargestellten rothen Körper neben Wismuthsäure immer ein Wismuthhyperoxydhydrat (s. u. S. 734).

Das Wismuthsäurehydrat ist ein rothes Pulver; es wird leicht zersetzt, beim Erhitzen für sich wie beim Behandeln mit Säuren verliert es Sauerstoff, langsam auch bei Einwirkung von Salpetersäure; das Hydrat ist daher schwierig rein darzustellen, weil es nur mit Hülfe von Salpetersäure gereinigt werden kann, dabei aber eine zu kurze wie zu lange Einwirkung wieder nachtheilig ist.

2. Braunes Wismuthsäurebihydrat $2HO.Bi_2O_5$, entsteht, wenn gelöstes salpetersaures Wismuth mit überschüssiger concentrirter Lösung von Cyankalium versetzt wird; der dunkelbraune Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und ausgewaschen; der Rückstand bei 100° C. getrocknet ist ein braunes Pulver von der angegebenen Zusammensetzung (Boedecker und Deichmann[2]).

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 342.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 61. Das hier angewandte Cyan-

Wismuthsäurehydrat wird wie Wismuthsäure durch Erhitzen sowie durch oxydirbare und andere Körper leicht zersetzt; die Verbindung verliert leicht Sauerstoff und geht in niedrigere Oxydationsstufen über.

Die Wismuthsäure verbindet sich mit Basen; doch sind eigentliche Salze kaum bekannt. Beim Kochen von Wismuthsäurehydrat mit Kali entsteht neben einer rothen Lösung, die wahrscheinlich neutrales Salz enthält, ein rothes ungelöstes Pulver von saurem wismuthsauren Kali: $KO . 2 Bi_2O_5 + HO$. Ebenso ist das bei Darstellung von Wismuthsäure durch Einwirkung von Chlor auf Wismuthoxyd und Kali entstandene rothe Pulver ein saures Salz.

Wismuthsaure Wismuthoxyde.

Bei der Bildung wie bei Zersetzung der Wismuthsäure entstehen häufig sogenannte intermediäre Oxyde, je nach der Darstellung zum Theil auch noch Kali enthaltend. Diese Körper lassen sich als wismuthsaure Salze betrachten als Base Wismuthoxyd zum Theil daneben Kali enthaltend. Die Kenntniss dieser Verbindungen ist eine noch sehr unvollkommene, indem die Angaben der verschiedenen Chemiker in Bezug auf Bildung wie auf Zusammensetzung sich häufig widersprechen.

1. Dreifach-wismuthsaures Wismuthoxyd, $Bi_2O_3 . 3 Bi_2O_5$, wird als grünes Oxyd beim Kochen der wasserfreien Wismuthsäure Arppe's mit Salpetersäure erhalten.

Beim Kochen des rothen Wismuthsäurehydrats mit Salpetersäure erhielt Schrader einen heller gefärbten rothen Körper $Bi_2O_3 + 3 Bi_2O_5 + 6 HO$; nach anderen Angaben erhält man eine orangegelbgefärbtes Hydrat: $Bi_2O_3 . 3 Bi_2O_5 + 4 HO$.

2. Zweifach-wismuthsaures Wismuthoxyd ist mit Kali verbunden in einem purpurfarbigen Oxyd enthalten, dessen Zusammensetzung sich durch die Formel $KO . Bi_2O_3 + 2 Bi_2O_5 + HO$ ausdrücken lässt; nach Jacquelain aber $2 KO . 7 Bi_2O_4 + 3 HO$ ist. Dieses Oxyd bildet sich, wenn 6 Thle. Wismuthoxyd in einer Lösung von 40 Thln. Kalihydrat in kaltem Wasser vertheilt auf 90° bis 100°C. erhitzt mit Chlorgas behandelt werden, so lange bis das Oxyd braunroth geworden ist. Die Flüssigkeit wird dann aufgekocht, die Lauge noch siedend abgegossen und der Bodensatz erst mit Weingeist, dann mit Wasser abgewaschen. Die Verbindung bildet so dargestellt ein purpurfarbiges Pulver (Jacquelain).

3. Einfach-wismuthsaures Wismuthoxyd, Wismuthsuperoxyd. Dieser Körper entspricht in vielen Beziehungen der Untersalpetersäure und namentlich der antimonigen Säure SbO_4 und kann wie diese entweder als ein Salz: wismuthsaures Wismuthoxyd: $Bi_2O_3 . Bi_2O_5$, betrachtet werden oder als ein eigenthümlich Oxyd Bi_2O_4. Fremy nannte dieses Oxyd Wismuthsäure, weil es sich auch mit Alkalien verbinden kann.

Für die Darstellung dieses Wismuthhyperoxyds finden sich sehr verschiedene Angaben; es wird theils wasserfrei, häufig als Hydrat erhalten. Nach Arppe wird gelbes Wismuthoxydhydrat (aus salpetersaurem Wismuth bei Gegenwart von etwas freiem Chlor durch Alkali

kalium enthielt freilich cyansaures Kali, doch behauptet Boedecker, dass nach bestimmten Versuchen dessen Gegenwart nicht zur Bildung von Wismuthsäure beitrage. Die Art der Bildung dieser Säure hier bleibt also zu erklären.

gefällt) mit stark alkalisch reagirendem unterchlorigsauren Alkali gekocht; das so erhaltene braune Hyperoxyd enthält nur wenig Wasser. Fremy stellt dieses braune Oxyd dar durch Glühen von Wismuthoxyd mit Kalihydrat und chlorsaurem Kali in einem Silbertiegel und längeres Auskochen der Masse mit Wasser.

Böttger[1]) schmilzt Natronhydrat in einem eisernen Gefäss, trägt in die ruhig fliessende Masse allmälig unter stetem Umrühren basisch-salpetersaures Wismuth ein und erhitzt bis die Masse fast schwarz geworden ist; die ausgegossene gepulverte Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und das zurückbleibende röthlich braune Pulver mit kalter verdünnter Salpetersäure ausgezogen.

Nach Heintz wird durch Behandeln von Wismuthoxydhydrat, das in einer kochenden concentrirten Lösung von Kalihydrat vertheilt ist, durch Einwirkung von Chlor braunes Superoxyd erhalten (nach Arppe bildet sich bei diesem Verfahren rothes Wismuthsäurehydrat). Nach Schrader's Beobachtungen bilden sich bei Einwirkung von Chlor auf Wismuthoxyd und Kali verschiedene und verschieden gefärbte Producte, je nach Concentration nach Länge und Dauer der Einwirkung; zuerst entstehen Verbindungen von Wismuthoxyd und Hyperoxyd, später von Wismuthoxyd mit Wismuthsäure.

Wird Wismuthoxydhydrat in Kalilauge von 1,055 specif. Gewicht vertheilt und nachdem zum Sieden erhitzt ist ein rascher Strom Chlorgas eingeleitet, so wird nach Menge des Kalis und Dauer der Chloreinwirkung der Niederschlag hellbraun bis dunkelbraun oder pechschwarz; verdünnte Salpetersäure entzieht dem mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag in der Kälte Wismuthoxyd und es bleibt braunes nur etwas hygroskopisches Wasser enthaltendes Wismuthhyperoxyd Bi_2O_4 von der Farbe wie Eisenoxyd; dieses Oxyd löst sich in kalter concentrirter Salzsäure zu einer farblosen Flüssigkeit[2]); mit Salzsäure entwickelt es Chlor, mit Schwefelsäure entwickelt es Sauerstoff. Das Hyperoxyd verliert beim Trocknen das hygroskopische Wasser ohne alle Veränderung vollständig; bei 170°C. verliert es Sauerstoff.

Wenn Chlor in eine siedende concentrirte Kalilauge (von 1,385 specif. Gewicht), in welcher Wismuthoxydhydrat suspendirt ist, geleitet wird, so bilden sich bei weniger Kali sauerstoffärmere braune oder schwarze Körper (Gemenge von Wismuthoxyd, Wismuthhyperoxyd und Kali), bei mehr Kali im Verhältniss zum Wismuthoxyd entstehen sauerstoffreichere rothe oder gelbe Oxyde (nach Schrader Gemenge von Hyperoxyd, Wismuthsäure und Kali).

Die rothen Körper geben alle nach der Zersetzung durch concentrirte Salpetersäure oder beim längeren Behandeln mit verdünnter Salpetersäure ein gelbes Wismuthhyperoxydhydrat $Bi_2O_4 + 2HO$. Zur Darstellung dieser Verbindung wird Wismuthoxydhydrat in so viel concentrirte Kalilauge (von 1,385 specif. Gewicht) gebracht, dass auf 1 Thl. Wismuthoxyd 6 Thle. Kali kommen; die siedende Lösung wird mit Chlorgas behandelt, wobei sich ein goldlackbrauner Niederschlag absetzt, der nach dem Abwaschen mit concentrirter Salpetersäure ausgekocht wird, wobei das Hyperoxydhydrat als orangegelbes Pulver zurückbleibt.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 494. — [2]) Eine röthliche Farbe, die sich zuweilen zeigt, rührt nach Schrader von Mangan her.

Derselbe Körper bildet sich nach Schrader auch beim Kochen von Arppe's Wismuthsäurehydrat mit concentrirter Salpetersäure.

Das Wismuthhyperoxyd hält beim Auswaschen leicht Kali zurück, es ist also wohl ursprünglich mit Kali verbunden, welche Verbindung beim Auswaschen mit Wasser und Säuren zerlegt wird. Ein braunes Wismuthhyperoxyd-Kali: $KO . 4 Bi_2 O_4 + 2 HO$ soll beim Kochen von Wismuthoxyd mit alkalischer Lösung von unterchlorigsaurem Natron entstehen. Nach Jacquelain soll man 6 Thle. Wismuthoxyd in einer Lösung von 40 Thln. Kalihydrat in 500 Thln. Wasser vertheilt auf nahezu 100° C. erwärmen und mit Chlor behandeln, aber so dass noch Kali frei bleibt; die Flüssigkeit wird zum Kochen erhitzt und der braune Niederschlag ausgewaschen. Der Niederschlag lässt sich als ein Doppelsalz von Wismuthsäure mit Wismuthoxyd und Wismuthsäure mit Kali betrachten: $KO . Bi_2 O_5 + 2 Bi_2 O_3 . Bi_2 O_5 + 2HO$.

Wird Wismuthoxyd in einer ganz concentrirten Kalilösung mit nicht zu viel Chlor behandelt, so bildet sich ein ockergelber Niederschlag, nach Heintz: $KO . Bi_2 O_4 + 3 HO$ oder $KO . Bi_2O_5 + KO . Bi_2 O_3 + 6 H O_2$.

Purpurfarbiges Wismuthoxyd-Kali, $2 KO . 7 Bi_2 O_4 + 3 HO$ (Jacquelain), bildet sich, wenn 6 Thle. Wismuthoxyd in einer kalt gesättigten Lösung von 40 Thln. Kalihydrat vertheilt und dann mit Chlorgas behandelt werden, bis das Oxyd, welches sich erst gelb färbt, braunroth geworden ist; die Flüssigkeit wird dann aufgekocht, kochend vom Bodensatz abgegossen, dann durch Decantiren zuerst mit Weingeist, danach mit Wasser ausgewaschen. Es ist ein purpurfarbiges Pulver. Es lässt sich auch wohl als Doppelsalz von Wismuthsäure mit Wismuthoxyd und Kali ansehen, wahrscheinlich: $KO . Bi_2 O_5 + Bi_2 O_3 . Bi_2 O_5 + HO$.

Nach Schiff wird durch Kochen von Wismuthoxyd mit stark alkalischen Lösungen von unterchlorigsaurem Alkali braunes Wismuthsuperoxyd erhalten, welches bei fortgesetzter Einwirkung der heissen Chlorlösung in rothes Wismuthsäurehydrat übergeht.

5. Ein drittelsaures wismuthsaures Wismuthoxyd, $3 Bi_2 O_3 . Bi_2 O_5$, wird nach Arppe erhalten, wenn man gelöstes Wismuthsalz, das etwas freies Chlor enthält, mit Kali fällt und den gelben Niederschlag mit Kali kocht. Es scheidet sich dann der Körper $3 Bi_2 O_3 . Bi_2 O_5$ als braunes Pulver ab.

Diesen Körper erhielt Jacquelain mit Kali verbunden: $KO + 2 (3 Bi_2 O_3 . Bi_2 O_5)$ als ockergelbes Pulver, indem er in 5 Thln. schmelzendes Kalihydrat 1 Thl. Wismuthoxyd brachte und dann bei Luftzutritt hinreichend erhitzte; beim anhaltenden Waschen mit Wasser bleibt der Körper zurück als gelbes Pulver; es ist luftbeständig und wird durch Erhitzen für sich zersetzt; es löst sich langsam in verdünnter Säure unter Entwickelung von Sauerstoff. *Fe.*

Wismuthoxydhydrat s. S. 732.

Wismuthoxydsalze. Das Wismuthoxyd ist eine dreisäurige Base, die neutralen Salze enthalten 3 Atome einer einbasischen Säure. Diese Salze bilden sich leicht durch Einwirkung der Säuren auf metallisches Wismuth, auf Wismuthoxyd oder dessen Carbonate, zum Theil auch durch doppelte Zersetzung. Die Wismuthsalze sind

farblos wenn die Säure nicht gefärbt ist, sie sind giftig. Die neutralen Salze reagiren stark sauer, da das Wismuthoxyd eine schwache Basis ist, sie werden beim Glühen zersetzt wenn die Säure flüchtig ist; Wismuthchlorid ist bei Abschluss der Luft unzersetzt flüchtig. Die Salze lösen sich zum Theil in etwas Wasser, durch überschüssiges Wasser werden sie leicht zersetzt in basisches Salz, welches sich abscheidet, und freie Säure, die einen Theil des Salzes in Lösung zurückhält; enthielt das gelöste Salz schon freie Säure, so bleibt um so mehr Salz in Lösung je mehr freie Säure vorhanden war. Zur Lösung von Wismuthsalzen in Wasser ist immer der Zusatz von etwas freier Säure nöthig, um so mehr je verdünnter die Lösung sein soll.

Die gelösten Wismuthoxydsalze werden durch kaustische Alkalien weiss gefällt; der Niederschlag löst sich in überschüssigem Kalihydrat nicht auf (Unterschied von Bleioxyd), wird aber durch Kochen damit in krystallinisches wasserfreies Oxyd verwandelt. Einfach- und doppeltkohlensaure Alkalien fällen weisses basisches Carbonat, welches im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist. Wird Wismuthsalz mit kohlensaurem Natron und etwas Traubenzucker vermischt gekocht, so findet Reduction von Wismuthsalz statt, wodurch das weisse Carbonat sich grau oder schwarz färbt (Unterscheidung von Rohrzucker und Traubenzucker nach Böttger). Reines und kohlensaures Ammoniak reagirt, wie die fixen Alkalien. Die reinen wie die kohlensauren Erdalkalien auch kohlensaure Magnesia fällen aus den Wismuthsalzen die Base vollständig. Phorphorsaures Natron fällt weisses Phosphat. Cyankalium giebt einen weissen Niederschlag von Wismuthoxydhydrat, der sich nicht im Ueberschuss des Fällungsmittels, leicht in verdünnten Säuren löst. Jodkalium giebt einen gelbbraunen nach einiger Zeit gelbroth werdenden Niederschlag, der in überschüssigem Jodkalium sich leicht löst. Chromsaures Kali fällt die Salze gelb (Unterschied von Kadmium), der Niederschlag ist unlöslich in Kalilauge (Unterschied von Bleioxyd) aber löslich in Salpetersäure. Ferrocyankalium giebt einen weissen, Ferridcyankalium einen blassgelben Niederschlag; diese lösen sich nicht in Salzsäure.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus sauren wie aus neutralen oder basischen Lösungen schwarzbraunes Schwefelwismuth, das in verdünnten Säuren wie in Schwefelammonium unlöslich ist.

Zink, Kadmium, Zinn und Eisen reduciren das Wismuth aus seinen Lösungen rasch, Blei bewirkt die Reduction langsam, Kupfer noch langsamer und unvollständig.

Die Wismuthsalze werden vor dem Löthrohr in der Reductionsflamme zum Theil schon für sich, leichter mit Soda zu sprödem Metallkorn reducirt, während auf der Kohle sich ein Beschlag zeigt, der in der Hitze dunkelrothgelb, nach dem Erkalten gelblich oder bläulich weiss ist. Mit Phosphorsalz geben die Wismuthsalze in der Oxydationsflamme ein in der Wärme gelbes nach dem Erkalten farbloses Glas, das bei einem grösseren Gehalt an Metalloxyd beim Erkalten emaillartig wird. In der inneren Flamme behandelt ist das Phosphor salz in der Wärme klar, nach dem Erkalten schwarzgrau und undurchsichtig, besonders nach Zusatz von etwas Zinn. *Fe.*

Wismuthoxyjodid s. S. 724.

Wismuthoxyl nennt Schiff den Körper Bi_2O_4, der mit 1 Aeq. Sauerstoff verbunden die Wismuthsäure $(Bi_2O_4)O$ bildet und also hier 1 Aeq. H ersetzt.

Wismuthphosphoret s. Phosphorwismuth unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 297.

Wismuthpräcipitat, Weisser Wismuthpräcipitat, *Bismuthum praecipitatum* s. *Bism. praec. album.* syn. basisch-salpetersaures Wismuthoxyd Bd. VII, S. 176.

Wismuthradicale, organische. Das Wismuth hat mit dem Antimon in seinem chemischen Verhalten so grosse Aehnlichkeit, dass man nach Entdeckung der Stibäthyle und ähnlicher Verbindungen versuchte, auch Wismuth mit den Radicalen der Alkohole zu verbinden. Bis jetzt sind nur Verbindungen von Wismuth mit Aethyl bekannt; Verbindungen mit Methyl und Amyl sind noch nicht dargestellt. Von den Aethylverbindungen sind zwei gepaarte Radicale bekannt:

Wismuthtriäthyl $(C_4H_5)_3Bi_2$ und
Wismuthäthyl $C_4H_5Bi_2$,

welches letztere bis jetzt nur in Verbindungen bekannt ist; vielleicht giebt es auch ein Wismuthteträthyl (s. unten S. 739).

Wismuthtriäthyl.

Bistriäthyl, Triäthylbismuthin, $C_{12}H_{15}Bi_2$ oder $\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}Bi_2$.

Von Breed[1]) (1852) zuerst dargestellt, von Dünhaupt[2]) näher untersucht. Dieser Körper bildet sich bei Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthkalium (s. Wismuthlegirungen S. 727); man bringt die gepulverte Legirung in kleine Kölbchen, die nach Zusatz von Jodäthyl mit einem Kühlapparat in Verbindung gesetzt werden; es findet schnell Einwirkung statt, wobei das überschüssige Jodäthyl abdestillirt; man füllt dann das Kölbchen mit luftfreiem Wasser an und lässt es verschlossen stehen, bis die Masse aufgeweicht ist; die Masse kommt nun in einen mit Kohlensäure gefüllten Kolben; man schüttelt sie mit viel Aether, giesst ab und destillirt nach Zusatz von Wasser den Aether im Wasserbade ab; es scheidet sich das Wismuthtriäthyl unter dem Wasser ab und wird mit diesem zur Reinigung überdestillirt. Das Wismuthtriäthyl ist dünnflüssig farblos, von unangenehmem Geruche und 1,82 specif. Gewicht; es löst sich nicht in Wasser, schwer in Aether, leicht in Alkohol. Es raucht an der Luft und entzündet sich mit schwacher Explosion; es lässt sich für sich nicht unzersetzt destilliren; es fängt schon bei 50° bis 60° C. an zu sieden, es entwickelt sich dabei ein wismuthfreies brennbares Gas, wahrscheinlich Aethyl, während metallisches Wismuth sich abscheidet; steigt die Temperatur beim Erhitzen auf 150° C., so erfolgt heftige Explosion und Zertrümmerung des Apparats. Mit Wasser und selbst mit Aether lässt das Wismuthtriäthyl sich überdestilliren.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 106.
[2]) Ebendas. Bd. XCII, S. 371; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 399.

Das Wismuthtriäthyl mit Wasser in Berührung oxydirt sich an der Luft rasch, indem sich Wismuthoxydhydrat und Weingeist bildet; verdünnte Salpetersäure löst es unter schwacher Stickoxydentwickelung; es bilden sich nadelförmige Krystalle, die sich aber schon während des Trocknens zersetzen; von rauchender Salpetersäure wird es mit Feuererscheinung und Explosion zersetzt; in Chlorgas entzündet es sich Kohle abscheidend.

Mit Schwefel gekocht zersetzt sich die weingeistige Lösung von Triäthylbismuthin, es entwickelt sich Mercaptan und es scheidet sich Schwefelwismuth ab.

Wird eine alkoholische Lösung von Brom zu einer solchen Lösung von Wismuthtriäthyl gesetzt, so scheidet sich auf Zusatz von Wasser Wismuthoxybromid, Bi_2O_2Br, ab, und die Flüssigkeit, welche jetzt sauer reagirt, giebt auf Zusatz von Schwefelwasserstoffgas einen gelben bald sich bräunenden Niederschlag Wismuthtriäthylsulfür mit Wismuthsulfid, seine Zusammensetzung ist $(C_4H_5)_3\,Bi_2S_2 + 2\,Bi_2S_3$. Dieselbe Verbindung bildet sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf eine Lösung des Wismuthtriäthyls in verdünnter Salpetersäure, oder auf Wasser das über Wismuthtriäthyl einige Zeit gestanden hat. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Schwefelammonium; sie zersetzt sich sehr schnell und riecht dann nach Mercaptan.

Wird eine weingeistige Lösung von salpetersaurem Silber so lange mit in Alkohol gelöstem Wismuthäthyl versetzt, als noch Silber sich ausscheidet, so ist das Filtrat eine klare bitterschmeckende Flüssigkeit, welche selbst bei gelinder Wärme verdunstet sich trübt und nur basisch-salpetersaures Wismuth zurücklässt.

Eine Lösung von Wismuthtriäthyl und Jod in Weingeist scheidet nach Zusatz von viel warmem Wasser von 40° C. eine kleine Menge röthlicher Flüssigkeit ab, und aus der wässerigen Lösung krystallisirt beim Erkalten Wismuthtriäthyljodür mit Wismuthjodid, $(C_4H_5)_3 . Bi_2I_2 + Bi_4I_3$ oder $(C_4H_5)_3 . Bi_4I_2 + Bi_2I_3$ nach Dünhaupt, wonach es das Radical Wismuthsesquiäthyl $[(C_4H_5)_3 . 2 Bi_2]$ enthielte. Dieser Körper krystallisirt in rothen Nadeln, die sich wenig in Wasser, aber ziemlich leicht in Weingeist oder Aether mit blassgelber Farbe lösen.

Die neben diesem Körper entstehende rubinrothe Flüssigkeit hat die Zusammensetzung $(C_4H_5)_4\,Bi_2I + 2\,C_4H_5I$, enthält demnach Wismuthteträthyl oder Teträthylbismuthin. Dieser Körper ist sehr unbeständig, er setzt schnell ein rothes Pulver, später schwarzes Wismuthpulver ab.

Eine merkwürdige Zersetzung erleidet das Wismuthtriäthyl in Alkohol gelöst auf Zusatz von Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung, es bildet sich Chlorür von Quecksilberäthyl und Wismuthäthylchlorid (s. unten):

$$(C_4H_5)_3\,Bi_2 + 4\,HgCl = \underbrace{2\,(C_4H_5\,Hg_2\,Cl)}_{\text{Quecksilberäthylchlorür.}} + \underbrace{C_4H_5\,Bi_2\,Cl_2}_{\text{Wismuthäthylchlorid.}}$$

Wismuthäthyl.

Bisäthyl, Aethylbismuthin. Formel: $C_4H_5Bi_2$. Dieser Körper ist nur in Verbindungen bekannt, und noch nicht isolirt. Die Verbindungen zeichnen sich durch leichte Zersetzbarkeit aus; sie sind von Dünhaupt zuerst dargestellt und untersucht.

Wismuthäthylchlorür bildet sich bei Zersetzung des Wismuthtriäthyls mit Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung (s. oben); giesst man in die verdünnte Lösung von Wismuthtriäthyl, die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt ist, unter stetem Umrühren in dünnem Strahl eine verdünnte weingeistige Lösung von Quecksilberchlorid, so entsteht allmälig eine leichte voluminöse beim Erwärmen der Flüssigkeit sich wieder lösende Fällung; beim Erkalten krystallisirt dann Quecksilberäthylchlorür und aus dem Filtrat wird beim Abdampfen das Wismuthäthylchlorür in kleinen farblosen Krystallen erhalten, die in Wasser aber nicht mehr völlig löslich sind.

Wismuthäthyljodür: $C_4H_5Bi_2I_2$. Wird die Lösung des Chlorürs mit Jodkalium versetzt, so färbt sie sich gelb; wird sie dann mit Wasser bis zur Trübung gemischt, so wird sie durch Erwärmen wieder klar und scheidet beim Erkalten das Jodür in goldgelben sechsseitigen Blättchen ab, die im Vacuum rasch getrocknet und im Dunkeln aufbewahrt werden. Diese sind kaum löslich in Wasser, lösen sich schwer in Aether aber leicht in Weingeist, in der Wärme auch in wasserhaltendem Weingeist.

Das Jodwismuthäthyl ist in trockenem Zustande die einzige beständige Verbindung des Wismuthäthyls. In Berührung mit der Mutterlauge zersetzen die Krystalle sich bald unter Umwandlung in schwarzes krystallinisches Jodwismuth Bi_2I_3.

Die alkoholische Lösung von Wismuthäthyljodür giebt mit Schwefelwasserstoff behandelt einen braunschwarzen Niederschlag besonders auf Zusatz von Ammoniak. Dieser Körper riecht unangenehm nach Schwefeläthyl; nach dem Trocknen ist es fast reines Wismuthsulfid.

Aetzkali und Aetzammoniak bringen in der verdünnten weingeistigen Lösung von Wismuthäthyljodür einen gelblichen in überschüssigem Kali löslich in Ammoniak unlöslichen Niederschlag hervor, der nach dem Abgiessen und Trocknen im Vacuum ein amorphes gelbes an der Luft sich entzündendes Pulver darstellt, vielleicht das Wismuthäthyloxyd $C_4H_5Bi_2O_2$.

Wird die Lösung von Wismuthäthyljodür mit in Weingeist gelöstem salpetersauren Silber zersetzt, so giebt die von Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit beim Verdunsten im Vacuum salpetersaures Wismuthäthyloxyd als strahlig krystallinische Masse: $C_8H_5Bi_2O_2 . 2NO_5$, die eigenthümlich nach ranziger Butter riecht und unangenehm schmeckt. Das feste Salz zersetzt sich beim gelinden Erwärmen (schon bei etwa 40° C.) unter Verpuffung; die Lösung giebt beim Abdampfen auf dem Wasserbade nur basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.

Wird das Wismuthäthyljodür mittelst schwefelsaurem Silber zersetzt, so hinterlässt die Lösung auch nach dem Verdampfen über Schwefelsäure nur basisch-schwefelsaures Wismuth. *Fe.*

Wismuthrhodanür s. Wismuthsulfocyanid.

Wismuthsäure und **Wismuthsäurehydrat** siehe S. 732 u. 733.

Wismuthschwefelcyan s. Wismuthsulfocyanid.

Wismuthselenid[1]), Dreifach-Selenwismuth: Bi_2Se_3.

[1]) Holzmann, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. CXVI, S. 115.

Beim Erhitzen verbindet Selen sich mit Wismuth unter schwacher Feuererscheinung. Beim Zusammenschmelzen beider Elemente in den passenden Verhältnissen und Umschmelzen des Products mit etwas Selen bildet sich Dreifach-Selenwismuth als eine krystallglänzende leicht zu pulvernde Masse von der Härte des Bleiglanzes und von 6,82 specif. Gewicht.

Durch Fällen von möglichst neutralem Wismuthoxydsalz mit Selenwasserstoff wird das Terselenid als schwarzer Niederschlag erhalten, das zu einer metallisch glänzenden Masse schmilzt, beim Erhitzen aber leicht Selen abgiebt. Das Selenid löst sich nicht in alkalischen Flüssigkeiten oder in Alkalimetallsulfureten, von Salzsäure wird es nur wenig angegriffen, von Salpetersäure wird es oxydirt.

Das Wismuthselenid bildet mit Wismuthchlorid krystallisirbares Wismuthselenochlorid (s. S. 720). *Fe.*

Wismuthsilber, Wismuthsilbererz, syn. **Schapbachit** (s. Bd. VII, S. 291. Vergl. auch unter Wismuth und Silber S. 728).

Wismuthspath, Bismutit, Wismuthit, kohlensaures Wismuth, *Carbonate of Bismuth*, wesentlich kohlensaures Wismuthoxyd mit Wasser, wie die Analysen von Rammelsberg[1]) eines solchen Minerals aus den Goldgruben von Chesterfield County in Süd-Carolina, von F. A. Genth[2]) ebendaher, von W. Max Gregor[3]) eines aus Cornwall in England zeigte. C. Rammelsberg stellte die Formel $4 Bi_2 O_3 . 3 CO_2 + 4 HO$ auf, wovon Genth's Analyse wenig abweicht. Der Wismuthspath, wie die Angaben über das speciell Wismuthspath von C. Rammelsberg genannte Mineral und über das jedenfalls dazu gehörige von Breithaupt[4]) Bismutit genannte Mineral zeigen, ist wahrscheinlich ein Zersetzungsproduct, findet sich in derben zum Theil porösen und zelligen Massen, derb, eingesprengt, als Ueberzug und in Pseudomorphosen, hat muschligen, unebenen bis erdigen Bruch, ist weiss, grau, gelb, braun, grün, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, matt oder mehr oder weniger glasartig glänzend, hat grauen bis weissen Strich, die Härte = 4,0 bis 5,0 und das specif. Gewicht = 6,9 bis 7,7. Beim Erhitzen im Glasrohre giebt es Wasser, decrepitirt, wird dunkler bis braun und schmilzt mit dem Glase leicht zusammen. Vor dem Löthrohre auf Kohle wird es schnell zu Wismuth reducirt. Von Phosphorsalz wird es zu einer dunkelgelben beim Erkalten farblosen Perle aufgelöst, in welcher Flocken von Kieselsäure in Folge thoniger Beimengungen schwimmen. In Salpetersäure ist es mit Brausen zu einer gelben Flüssigkeit löslich, welche durch Wasser getrübt wird und einen Rückstand von eisenhaltigem Thon giebt. *K.*

Wismuthspiegel, syn. **Tellurwismuth**.

Wismuthsuboxyd s. S. 730.

Wismuthsulfide. Es sind bis jetzt zwei Sulfide des Wismuths bekannt, das Bisulfid $Bi_2 S_2$, und das Tersulfid $Bi_2 S_3$. Nach

1) Pogg. Annal. Bd. LXXVI, S. 564. — 2) Sill. Amer. Journ. Vol. XXIII, p. 426. — 3) Annal. of Phil. Vol. VIII, p. 277. — 4) Pogg. Annal. Bd. LIII, S. 627.

Hermann[1]) soll ein Monosulfid Bi_2S mit Wismuthoxyd verbunden in einem altaischen Mineral dem Karelinit enthalten sein; dieses enthält 4 At. Bi 1 At. S und 3 At. O, nach Hermann ist es $Bi_2S + Bi_2O_3$; es könnte aber auch $Bi_2S_2 + 3\,Bi_2O_2$ sein; d. i. ein Oxylsulfid von Wismuthoxydul mit dem proportionalen Wismuthsulfid.

Wismuthsulfür.

Wismuthbisulfid, Zweifach-Schwefelwismuth: Bi_2S_2. Nach Werther[2]) sollte sich durch Schmelzen von Wismuth mit $^3/_{10}$ Schwefel und dreimaliges Umschmelzen der Masse mit Schwefel Wismuthsulfür bilden; spätere Untersuchungen[3]) haben gezeigt, dass das Product ein Gemenge von Wismuth und Wismuthtrisulfid ist, welche beiden Körper sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen lassen. Das reine Wismuthsulfür wird nach Schneider[4]) in Verbindung mit Wasser durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Wismuthoxydul bei Abschluss der Luft erhalten; man stellt es dar, indem man 8 Thle. weinsaures Wismuthoxyd in Kalilauge gelöst in einem verschliessbaren Gefässe mit 1500 Thln. luftfreiem Wasser und 2 Thln. Zinnchlorür in alkalischer Lösung mischt; in diese dunkelgefärbte Flüssigkeit leitet man Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung; das Wismuthsulfür scheidet sich ab und wird mit luftfreiem Wasser durch Decantation ausgewaschen. Das so erhaltene reine Wismuthsulfür ist $Bi_2S_2 + 2\,HO$; es ist im Wasserbad getrocknet ein glanzloses Pulver, das beim Drücken Metallglanz annimmt. Das Sulfür entwickelt beim Uebergiessen mit Salzsäure Schwefelwasserstoff und bildet Wismuthchlorid und metallisches Wismuth. Beim Schmelzen scheint es sich in Wismuthmetall und Wismuthsulfid zu zersetzen.

Wismuthsulfid.

Wismuthtersulfid, Dreifach-Schwefelwismuth: Bi_2S_3. Dieses Sulfid kommt natürlich als Wismuthglanz vor, krystallisirt in geraden rhombischen an den Kanten abgestumpften Prismen von 6,5 specif. Gewicht. Es bildet sich beim Zusammenschmelzen von Wismuthmetall mit hinreichend Schwefel; man schmilzt das Product wiederholt mit Schwefel um, damit nicht metallisches Wismuth eingemengt bleibt. Dieses geschmolzene Wismuthsulfid ist eine bleigraue blättrig krystallinische Masse.

Durch Fällen von Wismuthoxydsalzen mit Schwefelwasserstoff wird Wismuthsulfid als schwarzer amorpher Niederschlag erhalten.

Das Schwefelwismuth ist schwerer schmelzbar als metallisches Wismuth; es schmilzt mit diesem in allen Verhältnissen zusammen. Beim Erhitzen von Wismuthsulfid bei Abschluss der Luft entweicht Schwefel, es bildet sich ein Gemenge von Schwefelwismuth und Wismuthmetall, aus welchem Gemenge Krystalle von der Form des Dreifach-Schwefelwismuths erhalten werden, die Wismuthmetall neben Schwefelwismuth enthalten; ein solches Gemenge ward früher für Wismuthsulfür gehalten (s. oben).

Das Wismuthsulfid wird in der Glühhitze durch Wasserstoff zer-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 448. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 65. — [3]) Journ. f. prakt. Chem Bd. LXII, S. 87 u. 89. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XCVII, S. 480; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 546.

setzt in Schwefelwasserstoff und Metall; Phosphorwasserstoffgas reducirt es ähnlich unter Abscheidung von Phosphor. Wasserdampf zersetzt es in der Rothglühhitze unter Bildung von Schwefelwasserstoff und Metalloxyd. Verdünnte Säuren zersetzen es nicht; es ist unlöslich in kaustischem Alkali oder Schwefelammonium. Salpetersäure oxydirt es unter Abscheidung von Schwefel. An der Luft erhitzt giebt es Wismuthoxyd.

Das Wismuthsulfid giebt mit Wismuthchlorid krystallisirbare Doppelverbindungen (s. S. 720). *Fe.*

Wismuthsulfocyanid, Wismuthrhodanid: $Bi_2(CyS_2)_3$. Wird Wismuthoxyd in wässeriger Rhodanwasserstoffsäure gebracht, so bildet sich ein basisches Salz, und das Filtrat giebt beim Abdampfen röthlichgelbes wasserfreies Wismuthsulfocyanid.

Das neutrale wie das basische Salz werden durch Waschen vollständig zersetzt in Wismuthoxydhydrat und Rhodanwasserstoff (Meitzendorff[1]).

Wismuthsulfokakodyl, Wismuthkakodylsulfid s. unter **Arsenradicale, organ.** (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 285).

Wismuthsuperoxyd s. unter **Wismuthoxyd** S. 734.

Wismuthtelluriet, Formel Bi_2Fe_3, ist in Fields-Mine bei Dahlonega in tafelförmigen leicht spaltbaren Krystallen von 7,642 specif. Gewicht bei 18°C. gefunden[2]).

Wismuthwasserstoff. Nach der Angabe von Meurer[3]) sollte sich aus Zink und wässeriger Säure bei Zusatz von Wismuthsalz Wismuthwasserstoff entwickeln, eine Angabe, welche bei der Aehnlichkeit zwischen Wismuth und Antimon, das unter solchen Umständen ja Antimonwasserstoff entwickelt, als richtig angenommen werden konnte. Versuche von Fresenius und Schlossberger[4]) zeigten aber, dass der hier sich entwickelnde Wasserstoff rein ist, wenn das Wismuth rein namentlich frei von Antimon ist, und wenn man Vorsorge trifft, dass nicht Wismuththeilchen mechanisch mit fortgerissen werden können; käufliches Wismuth dagegen giebt, weil meist antimonhaltig, gewöhnlich Antimonflecke. Einen Wismuthwasserstoff kennen wir daher noch nicht, obgleich wie angegeben für die Existenz einer solchen Verbindung die Aehnlichkeit des Wismuths mit Antimon spricht. *Fe.*

Wismuthweiss, syn. **basisch-salpetersaures Wismuthoxyd** (s. Bd. VII, S. 176).

Wismuthyl nennt Schiff den Körper Bi_2O_2, der im Wismuthoxyd (Bi_2O_2) O enthalten und hier äquivalent H ist.

Withamit Withamsit nannte Brewster[5]) ein im Trappgestein von Glencoe in Argyleshire in Schottland vorkommendes Mineral, welches nach W. Haidinger[6]) wahrscheinlich zum Epidot gehört.

[1]) Pogg. Annal. Bd. LVI, S. 63. — [2]) Sill. Americ. Journ. [2.] Vol. XXXV, p. 99. — [3]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XXXV, S. 33. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 419. — [5]) Edinb. Journ. of Sc. T. II, p. 218. — [6]) Dessen Handb. d. Min. S. 536.

Es bildet kleine nadelförmige den Krystallen des Epidot ähnliche Krystalle, die häufig kuglig gruppirt sind, oder derbe Partien und Körner, ist carminroth und strohgelb in zwei auf einander senkrechten Richtungen, hat die Härte = 6,0 bis 6,5 und das specif. Gewicht = 3,1 bis 3,2. Vor dem Löthrohre ist es für sich schwierig schmelzbar. *K.*

Withamsit, syn. Withamit

Witherit, kohlensaurer Baryt, barytischer Nadelspath, diprismatischer Hal-Baryt, *Baryte carbonatée*, *Carbonate de Baryte*, *Barolite*, *Spath pesant aëré*, *Baryte aërée*, *rhomboidale Barite*, *Carbonate of Baryte*, $BaO \cdot CO_2$ nach den Analysen von Withering[1], von Bucholz[2], von Beudant[3]) des krystallisirten aus England, von Klaproth[4]) des von Anglesark in Lancashire, von Aikin[5]) des aus Shropshire. Derselbe krystallisirt orthorhombisch, doch sind die Krystalle nicht häufig, dagegen meist von hexagonalem Aussehen, hexagonalen Pyramiden ähnlich durch Drillingsbildung mit vollkommener Durchkreuzung der Individuen; meist bildet er kugelige, traubige, nierenförmige und derbe Aggregate mit drusiger Oberfläche und radial stengliger bis fasriger Absonderung, zum Theil mit körniger. Er ist deutlich spaltbar parallel dem Prisma $\infty P = 118^0\, 30'$, unvollkommen parallel dem Längsdoma $2 P \breve{\infty} = 68^0$ und den Längsflächen, hat muschligen bis splittrigen und unebenen Bruch. Er ist selten farblos, meist grau oder gelblich, auch röthlich, glasartig glänzend, im Bruche wachsartig, mehr oder weniger durchscheinend bis halbdurchsichtig, ziemlich spröde, hat die Härte = 3,0 bis 3,5 und das specif. Gewicht = 4,2 bis 4,3. Vor dem Löthrohre schmilzt er ziemlich leicht zu einem klaren Glase, die Flamme gelblich grün färbend, und giebt beim Erkalten ein weisses Email; mit Soda auf Platinblech schmilzt er zu einer klaren Masse, auf Kohle kommt er nach einiger Zeit zum Kochen, wird kaustisch und verhält sich dann wie reine Baryterde. In Säuren ist er mit Brausen auflöslich, wenn sie nicht zu concentrirt sind. *K.*

Wittichenit, Wittichit, Wismuthkupfererz, Kupferwismutherz, Kupferwismuthglanz, Wismuthfahlerz, *Bismuth sulfuré cuprifère*, *Bismuth et Cuivre sulfuré*, *cupreous Bismuth*, *cupriferous sulphuret of Bismuth* $3 Cu_2S \cdot Bi_2S_3$, nach Schneider[6]), wogegen Schenk[7]) und E. Tobler[8]), so wie früher Klaproth[9]) abweichende Verhältnisse gefunden hatten. Das vormals auf den Gruben Daniel im Gallenbach und Neuglück bei Wittichen im Schwarzwalde auf Gängen im Granit vorgekommene Mineral krystallisirt in wahrscheinlich orthorhombischen aber undeutlich ausgebildeten prismatischen Formen, welche in der Richtung einer Achse bedeutend verlängert, zuweilen gekrümmt und auf den Seitenflächen in der Länge gefurcht sind. Ausserdem ist er derb, eingesprengt, zuweilen stenglig abgesondert. Er spaltet vollkommen in einer Richtung nach den Quer- oder Längsflächen und dem Anscheine nach auch horizontal, aber undeutlich; hat unebenen Bruch,

1) Phil. Trans. 1784, S. 203. — 2) Dessen Beitr. z. Chem. Bd. I, S. 4. — 3) Dessen Traité T. II, p. 860. — 4) Dessen Beitr. Bd. II, S. 86. — 5) Trans. of the geol. Soc. Vol. IV, [2.] p. 438. — 6) Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 305, 472; Bd. XCVII, S. 476. — 7) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 232. — 8) Ebend. Bd. XCV, S. 267. — 9) Dessen Beitr. Bd. IV, S. 91.

ist stahlgrau, ins licht Bleigraue und Zinnweisse, zum Theil auch stahlfarbig angelaufen, undurchsichtig, metallisch glänzend, hat schwarzen Strich, ist milde, hat die Härte = 3,5 und das specif. Gewicht = 5,0. Vor dem Löthrohre schmilzt er sehr leicht und mit Aufschäumen, wobei auf der Kohle ein gelber, beim Erkalten zum Theil weiss werdender Beschlag sich absetzt. Die durch längeres Blasen sich bedeutend verkleinernde Kugel wird, mit Borax geschmolzen, zum Theil zu Kupfer reducirt. In Salzsäure ist er unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff löslich. *K.*

Wittichit, syn. Wittichenit.

Wittingit ist ein dunkel braunrothes bis schwarzes dichtes Mineral von Wittinge Eisengrube im Kirchspiel Storkyro in Finnland genannt worden, welches nach Igelström [1]) 33,28 Kieselsäure, 51,79 Manganoxyd, 5,93 Eisenoxyd und 9,0 Wasser enthält. Es verliert vor dem Löthrohre seine Farbe, schmilzt schwierig und reagirt mit den Flüssen auf Mangan und Eisen. *K.*

Wodanium. Lampadius glaubte (1818) in einem Kobalterz aus Topschau in Ungarn ein neues Metall erhalten zu haben; er nannte das Metall nach Wodan, dem Gott der alten Germanen, Wodanium, das Mineral Wodankies. Nach Stromeyer enthält das Mineral 16,2 Nickel, 4,2 Kobalt, 11,1 Eisen, 0,7 Kupfer, 0,5 Blei, 56,3 Arsen, 10,7 Schwefel nebst Spuren Antimon; es ist also ein sehr eisenhaltender Nickelarsenglanz. *Fe.*

Wodankies s. Wodanium.

Wöhlerit enthält nach Th. Scheerer [2]) 14,47 Niobsäure 15,17 Zirkonerde, 30,62 Kieselsäure, 26,19 Kalk, 0,40 Magnesia, 8,39 Natron, 1,91 Eisenoxydul, 1,55 Manganoxydul, 0,24 Wasser mit unbedeutenden Abweichungen bei späteren Versuchen.

Dieses seltene bei Brevig und Friderichsvärn in Norwegen gefundene Mineral krystallisirt in noch nicht genügend bestimmten prismatischen und tafelartigen Combinationen, welche von H. Dauber [3]) und Descloizeaux [4]) bestimmt, aber nicht übereinstimmend gefunden wurden, so dass selbst noch fraglich ist, ob sie orthorhombische oder klinorhombische sind. Ausser krystallisirt findet es sich derb, eingesprengt und in eckigen Körnern. Spaltungsflächen sind undeutlich, der Bruch ist muschlig oder splittrig. Der Wöhlerit ist gelb bis braun und grau, glasartig glänzend auf den Krystallflächen, wachsartig auf den Bruchflächen, mehr oder weniger durchscheinend, hat gelblichweissen Strich, die Härte = 5,5 und das specif. Gewicht = 3,41. Vor dem Löthrohre schmilzt er in starker Hitze ruhig zu gelblichem Glase, giebt mit den Flüssen Reactionen auf Eisen, Mangan und Kieselsäure. In concentrirter Salzsäure ist er löslich, Kiesel- und Niobsäure abscheidend. *K.*

Wölchit, Antimonkupferglanz, Kupferantimonglanz,

[1]) Rammelsb. Hand. d. Mineralch. S. 880; A. Nordenskiöld Beskrifning S. 88; Moberg Bidrag. til Känn S. 70; Petersb. min. Ges. 1850 bis 1851, S. 328.

[2]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 327, Bd. LXI, S. 222, Bd. LXXII, S. 565.

[3]) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 242. — [4]) Annal. de chim. et de phys. T. XL, p. 76; Annal. des min. T. XVI, p. 229.

prismatoidischer Kupferglanz, prismatoidischer Dystomglanz, enthält nach A. Schrötter[1]) 29,90 Blei, 17,35 Kupfer, 1,40 Eisen, 16,65 Antimon, 6,04 Arsen, 28,60 Schwefel. Das nur auf den Lagerstätten des Eisenspathes zu St. Gertraud im Lavantthale in Kärnthen vorgekommene Mineral bildet nach Dimensionen unbekannte orthorhombische kurzprismatische Krystalle, die ziemlich deutlich parallel den Längsflächen spaltbar sind, oder kommt derb vor, hat unvollkommen muschligen Bruch, ist schwärzlich bleigrau mit gleichem Strich, metallisch glänzend, undurchsichtig, spröde, hat die Härte = 3 und das specif. Gewicht = 5,735 bis 5,782. Vor dem Löthrohre schmilzt er auf Kohle unter Brausen, beschlägt die Kohle zuerst weiss, dann gelb und giebt ein bleigraues Metallkorn, welches nach längerem Rösten mit Soda ein Kupferkorn hinterlässt; im Kolben sublimirt er Schwefel und Schwefelarsen und schmilzt zu einer rothbraunen Schlacke. Das Sublimat von Schwefelarsen fand C. Rammelsberg[2]) nicht, und glaubt, dass der Wölchit nichts anderes als ein theilweise zersetzter Bournonit sei, worauf auch die Einmengungen von kohlensauren, schwefelsauren und antimonsauren Salzen von Blei- und Kupferoxyd hinweisen, deren Anwesenheit auch auf die zu geringe Menge des Schwefels Einfluss hat.

K.

Wörthit. $5\,(Al_2O_3 . SiO_3) + HO_3 . Al_2O_3$ nach Hess[3]). Das in Geschieben in der Gegend von St. Petersburg vorgekommene Mineral ist krystallinisch, derb, dabei körnig und verworren kurzstenglig, stark verwachsen, weiss, perlmutterartig glänzend, schwach durchscheinend, ritzt Quarz und hat ungefähr das specif. Gewicht = 3,0. Vor dem Löthrohre ist er für sich unschmelzbar, in Borax etwas schwer zu klarem Glase auflöslich; mit Kobaltsolution geglüht wird er rein blau. In Säuren ist er unauflöslich. A. Descloizeaux[4]) fand, dass die nadelförmigen Krystalle des Wörthit der Länge nach leicht spaltbar sind und die optische Untersuchung der Spaltungsblättchen zeigt, dass er orthorhombisch krystallisirt, weshalb er glaubt, ihn als Varietät des Sillimanit ansehen zu können, wogegen freilich die Analyse spricht, wenn nicht der Wassergehalt auf eine andere Weise seine Erklärung findet. *K.*

Wolchonskoit, ein derb, nierenförmig und in Nestern vorkommendes unkrystallinisches Mineral vom Berge Efimyatskaja im Ochansker Kreise des Gouvernement Perm in Russland, welches, wie die Analysen von Berthier[5]), von Kersten[6]), Ilimoff[7]) und von v. Iwanow[8]) zeigen, ein wasserhaltiges Silicat von Chrom- und Eisenoxyd mit etwas Thon ist. Der Bruch ist muschlich bis uneben, die Farbe ist gras-, pistacien- bis schwärzlichgrün; es ist matt bis schimmernd, im Striche oder durch das Anfühlen wachsartig glänzend, undurchsichtig, milde, hat die Härte = 2,0 bis 2,5 und das specifische Gewicht = 2,21 bis 2,30. Vor dem Löthrohre ist es unschmelzbar und reagirt mit Flüssen auf Chromoxyd. Mit Salzsäure gelatinirt es, wobei ein Theil der Chromgehaltes ausgezogen wird. *K.*

[1]) Baumgartn. Ztschr. Bd. VIII, S. 284. — [2]) Dessen Handb. d. Mineralch. S. 80. — [3]) Pogg. Annal. Bd. XXI, S. 73. — [4]) Annal. des min. T. XVI, p. 228. — [5]) Annal. des min. [3.] T. III, p. 39; Pogg. Annal. Bd. XXIX, S. 460. — [6]) Ebendas. Bd. XLVII, S. 485. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVI, S. 97. — [8]) Verh. d. min. Ges. zu St. Petersb. Bd. 1854, S. 60.

Wolf, Mass, Guss, Luppe, *loupe*, *masse*, heisst das zu einem Stück zusammengeschmolzene stahlartige Schmiedeeisen direct aus Erzen (s. unter Eisen, Gewinnung von Schmiedeeisen, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1051).

Wolfart, syn. Wolframit.

Wolfert, syn. Wolframit.

Wolfram[1]), Wolframmetall oder Wolframium, auch Scheel oder Scheelmetall, Scheelium genannt, im Französischen gewöhnlich als *Tungstène*, im Englischen als *Tungsten* bezeichnet. Ein Element zu den Erzmetallen gehörend, dem Molybdän nahestehend. Symbol W. Aequivalentgewicht = 92 (1150); früher war es zu 94 und 96 genommen; nach Riche soll es nur 87 sein, was den übrigen so zuverlässig erscheinenden Versuchen von Schneider u. A. widerspricht (vergl. den Art. Atomgewicht 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 511). Bernoulli hat es zu 93,4 bestimmt. Persoz[2]) setzt es, die Wolframsäure annehmend = ₩O_5, also ₩ (= $^5/_3$ W) = 153,28.

Cronstedt unterschied das Mineral, den Scheelit, als „Tungstein" (Schwerstein) 1758 von den Zinnerzen; er hielt ihn für ein Eisenerz. Den Wolfram, der bei Agricola als *Lupi spumea* bezeichnet war, hielt er für mit Zink und Eisen verunreinigten Braunstein. Ein österreichischer Chemiker Kaim behauptete 1770, aus Wolfram ein eigenthümliches Halbmetall dargestellt zu haben, seine Versuche waren aber ungenau.

Scheele erkannte 1781 in dem schwedischen Mineral Tungstein eine eigenthümliche Säure, er nannte sie Tungsteinsäure; Bergmann vermuthete, dass sie eine Metallsäure sei; die zwei Brüder d'Elhujar stellten 1783 die gleiche Säure aus dem Mineral Wolfram dar, sie nannten sie Wolframsäure, und das daraus von ihnen abgeschiedene

[1]) Literatur: Scheele, Opusc. T. II, p. 119. — d'Elhujar, Chemische Zergliederung des Wolframs, übersetzt von Gren. Halle 1786. — Klaproth, Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper Bd. III, S. 44. — Bucholz, Schweigg. Journ. f. Pharm. u. Chem. Bd. III, S. 1. — Berzelius, Schweigg. Journal für Chemie und Physik Bd. XVI, S. 476; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XVII, p. 13; Pogg. Annal. Bd. IV, S. 147; Bd. VIII, S. 267. — Laurent, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 54; Compt. rend. T. XXIX, p. 157; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 116; Bd. XLVIII, S. 232. — Margueritte, Journ. de pharm. et de chim. [3.] Mars, 1845; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXV, S. 247. — Schneider, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 263; Journ. f. prakt. Chem. Bd. L, S. 152; Pharm. Centralbl. 1850, S. 609. — Marchand, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 261. — v. Borck, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 254; Pharm. Centralbl. 1852, S. 97. — Riche, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 5; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 10; Compt. rend. T. LII, p. 203; Jahresber. 1857, S. 184. — Lotz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 49; Journ. f. prakt Chem. Bd. LXIII, S. 209; Pharm. Centralbl. 1854, S. 785. — Scheibler, Bericht der Berliner Akad. 1860, April, S. 208; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 204; Bd. LXXXIII, S. 273; Chem. Centralbl. 1860, S. 529; Jahresber. 1860, S. 154; 1861, S. 214. — Geuther u. Forsberg, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 170; Chem. Centralbl. 1862, S. 430. — Forcher, Wien. Akad. Ber. Bd. XLIV; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 227. — Bernoulli, Pogg. Annal. Bd. CXI, S. 573. — Dumas, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 74; Bd. CXIII, S. 23; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LV, p. 143. — Wöhler, Pogg. Annal. Bd. II, S. 345. — Wöhler u. Uslar, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 255; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 507. — Anthon, Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 6. — J. Persoz, Compt. rend. T. LVII, p. 766; Annal. de chim. et phys. [4.] T. I, p. 93. — [2]) Die betreffenden Abhandlungen erschienen nach dem Druck dieses Artikels; es konnten daher nur einige Angaben eingeschaltet werden. ₩ bezeichnet in diesem Artikel 1 Atom Wolfram nach Persoz; W = 1 Atom nach der früheren Annahme.

Metall Wolfram; von einigen Chemikern ward die Säure nach dem Entdecker als Scheelsäure und das Metall als Scheel bezeichnet.

Das Wolfram und seine Verbindungen sind nach Scheele und den Brüdern d'Elhujar besonders von Berzelius untersucht, dann von Wöhler, Schaffgotsch, Margueritte, Ebelmen, Schneider, Riche, Scheibler u. A.

Wolframverbindungen sind in der Natur bis jetzt nur wenige gefunden und kommen sparsam vor; die wichtigsten dieser Erze sind der Scheelit oder Tungstein wesentlich wolframsaurer Kalk, und der häufiger vorkommende Wolfram oder Wolframit hauptsächlich wolframsaures Eisenoxydul und Manganoxydul enthaltend.

Das Wolframmetall wird durch Glühen der Wolframamide bei Abschluss der Luft so wie durch Reduction der Wolframoxyde mit Kohle oder Wasserstoff erhalten. Durch Reduction von Wolframsäure mit Kohle wird es als stahlgraues glänzendes Pulver erhalten; durch Reduction von Wolframsäure in Wasserstoff als stahlgraues glänzendes Metallpulver (Berzelius. Schneider) oder in kleinen stahlgrauen krystallinischen Körnern, die beim Reiben Metallglanz zeigen. Beim Glühen von saurem wolframsauren Kali in Wasserstoff und Auskochen mit Kalilauge bleibt das Metall als zinnweisses Pulver im Rückstand (Wöhler). Wird Wolframchlorid oder das gelbe Oxychlorid als Dampf mit Wasserstoffgas gemengt durch ein glühendes Rohr geleitet, so setzt das Wolframmetall sich als dunkler stahlfarbener Spiegel ab (Wöhler und Uslar).

Junot gab an, durch Elektrolyse einer Lösung von Wolframoxyd in kohlensaurem Natron auf Zusatz von Blausäure und Cyankalium Wolframmetall als einen silberweissen Ueberzug auf anderen Metallen erhalten zu haben; nach Balard ist diese Angabe falsch.

Wird Wolframchlorid in höherer Temperatur mit Natrium reducirt, so erhält man Wolframmetall als braunes glanzloses Pulver; Riche nennt es amorphes Wolfram.

Das Wolframmetall hat die Farbe und den Glanz des Eisens, sein specifisches Gewicht ist von Allen, d'Elhujar u. A. zwischen 17,2 und 17,6 gefunden; v. Uslar fand die Dichtigkeit des Wolframs aus dem Chlorid durch Wasserstoff reducirt zu 16,5, aus Stickstoffwolfram zu 17,5 und aus saurem wolframsauren Kali dargestellt zu 18,26. Das Metall ist spröde und hart, so dass es Glas ritzt, es ist sehr strengflüssig; nach Despretz schmolz es mit Hülfe von 600 Bunsen'schen Elementen im Stickgas zu einer Masse, die auf dem Bruch wie Stahl aussah und Rubin ritzte. Die specifische Wärme des Metalls ist nach Regnault 0,03342 (zwischen 98° und 12° C.); das Product dieser Zahl mit dem Atomgewicht ist 3,07.

Das Wolfram hält sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft unverändert; im feinvertheiltem Zustande verbrennt es bei Rothglühhitze wie Zunder zu Wolframsäure. Chlor wirkt erst bei Glühhitze auf Wolframmetall; Salpetersäure, Königswasser und Schwefelsäure oxydiren es in der Hitze; concentrirte Kalilauge beim Sieden unter Entwickelung von Salzsäure. *Fe.*

Wolfram, Erkennung und Bestimmung. Das Wolfram kommt nicht sehr häufig vor; die Oxyde das Wolframoxyd und die Wolframsäure sind unlöslich in Wasser; das Wolframoxyd ist unlöslich

in Säuren selbst in concentrirten, nur Königwasser löst es unter Bildung von Wolframsäure. Das Wolframoxyd wird auch von Kalilauge nicht angegriffen; beim Glühen an der Luft sowie beim Schmelzen mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali wird es zu Wolframsäure.

Die Wolframsäure, die wasserfreie Säure wie die Hydrate, ist für sich unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, nur die Metawolframsäure ist löslich; sie wird durch Einwirkung von überschüssigem Alkali leicht in unlösliche Wolframsäure verwandelt. Die Wolframsäure bildet mit den Alkalien lösliche Salze; die freie Wolframsäure wie die unlöslichen wolframsauren Salze geben mit kohlensaurem Alkali geschmolzen lösliches wolframsaures Alkali. Die freie Wolframsäure wird auch durch Schmelzen mit doppelt-schwefelsaurem Alkali aufgeschlossen; es bildet sich wolframsaures Alkali, welches sich in reinem Wasser löst, aber nicht bei Gegenwart von saurem schwefelsauren Alkali. Die löslichen wolframsauren Alkalien werden durch Säuren gelb oder weiss gefällt, der Niederschlag ist unlöslich im Ueberschuss der Säuren (mit Ausnahme der Phosphorsäure), löslich in wässerigem Ammoniak. Die wolframsauren Alkalien werden weiter durch Kalk- und Barytsalz (nicht durch Magnesiasalz), durch Quecksilberoxydulsalz, Bleioxydsalz und durch Silbersalz gefällt. Schwefelammonium verändert die wolframsauren Alkalien nicht, auf Zusatz von Säuren scheidet sich dann braunes Schwefelwolfram ab, welches aber etwas löslich in Wasser ist. Zinnchlorür giebt mit wolframsauren Alkalien einen gelblichen Niederschlag, der auf Zusatz von etwas Salzsäure nach dem Erhitzen schön blau wird. Wird wolframsaures Alkali mit Säure versetzt und mit Zink in Berührung gebracht, so färbt sich die Flüssigkeit schön blau; die Färbung zeigt sich besonders stark, wenn die wolframsauren Salze mit überschüssiger Phosphorsäure gelöst werden.

Die Wolframsäure wird in der Oxydationsflamme vor dem Löthrohr nicht verändert, in der Reductionsflamme wird sie schwarz. Die Boraxperle wird durch Wolframsäure auf Platindraht in der äusseren Flamme zu einem klaren Glase gelöst, in der inneren Flamme wird die Perle wenn genug Wolfram vorhanden gelb, beim Erkalten gelblichbraun; bei geringerem Wolframgehalt ist das Glas nicht gefärbt. Phosphorsalz giebt in der äusseren Flamme ein farbloses oder bei grösserem Gehalt gelbliches Glas; in der inneren Flamme ist die Perle rein blau; bei Gegenwart von Eisensalz wird das Glas blutroth, bei Zusatz von Zinn wieder blau oder bei grösserem Eisengehalt grün. Soda giebt auf Platindraht mit Wolframsäure ein klares dunkelgelbes nach der Abkühlung krystallinisches weisses oder gelbliches Glas. Auf Kohle giebt Wolframsäure mit wenig Soda geglüht metallisches Wolfram, bei mehr Soda bildet sich goldgelbes Wolframoxyd-Natron, was sich in die Kohle zieht und durch Abschlämmen erhalten wird.

Zur quantitativen Bestimmung von Wolframsäure genügt es, wenn sie sonst nur flüchtige Körper enthält, wie Ammoniak oder Säuren, sie bei Luftzutritt hinreichend stark zu glühen; es bleibt hier immer reine gelbe Wolframsäure zurück, die ganz feuerbeständig ist.

Um die Wolframsäure aus ihren Salzen abzuscheiden, kann man nach Scheele das feingepulverte Salz mit einem Ueberschuss von Salzsäure oder Salpetersäure wiederholt versetzen und abdampfen, zuletzt bei 110° C. etwa trocknen und dann mit Wasser auswaschen, wobei Wolframsäure zurückbleibt; um das milchige Durchfliessen der Wolfram-

säure zu verhindern, setzt man dem Waschwasser etwas Salmiak oder besser Salzsäure zu.

Um die Säure von den löslichen wolframsauren Salzen zu scheiden, kann man die wässerige Lösung mit salpetersaurem Quecksilberoxydul fällen; man setzt der Flüssigkeit einige Tropfen Ammoniak zu, bis der Niederschlag braunschwarz ist und wäscht mit Wasser aus, welches ein wenig Quecksilberoxydul enthält (Berzelius).

Endlich kann auch aus den wolframsauren Alkalien die Wolframsäure durch Schwefelsäure abgeschieden werden; man dampft die betreffende Lösung nach Zusatz von Schwefelsäure ein und erhitzt dann bei sehr schwacher Glühhitze, um alle überschüssige Schwefelsäure zu verjagen; die Masse wird dann mit Wasser behandelt und zur Entfernung des sauren Alkalisulfats ausgewaschen, zuletzt unter Zusatz von etwas Schwefelsäure; es bleibt Wolframsäure, die geglüht und gewogen wird (Margueritte). Es ist wesentlich, dass die Schmelze nicht zu stark geglüht wird, weil sonst die freie Wolframsäure einen Theil des schwefelsauren Alkalis wieder zersetzen könnte (Scheibler).

Man kann endlich auch die löslichen Wolframiate nach dem Neutralisiren mit Essigsäure durch essigsaures Blei fällen; es scheidet sich krystallinisches Bleisalz $PbO.WO_3$ ab, welches mit heissem Wasser ausgewaschen wird; der Niederschlag wird dann mit dem Filter mit Schwefelammonium digerirt, die Lösung von Schwefelblei abfiltrirt und nach Zusatz von Salpetersäure abgedampft und längere Zeit an der Luft geglüht, bis reine Wolframsäure zurückbleibt (Bernoulli).

Bei unlöslichen wolframsauren Salzen werden dieselben zuerst mit 4 bis 5 Thln. kohlensaurem Kali-Natron geschmolzen und dann mit Wasser behandelt; nach vorsichtiger Neutralisation des Filtrats mit Säure kann dann die Wolframsäure nach einer der angegebenen Methoden bestimmt werden.

Von den meisten Metalloxyden kann man die Wolframsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali trennen, indem dabei die meisten Basen zurückbleiben, während wolframsaures Alkali sich löst, aus welcher Lösung die Wolframsäure wie angegeben bestimmt werden kann. Waren die Oxyde in gelöstem kohlensauren Alkali nicht ganz unlöslich, so kann man die geschmolzene Masse mit Wasser lösen und dann gleich Schwefelammonium hinzubringen; die Lösung enthält dann alles Wolfram als Schwefelwolfram; durch Abdampfen und Oxydiren wird es in Wolframsäure verwandelt und diese bestimmt.

Viele in Wasser unlösliche wolframsaure Salze werden auch durch Salzsäure oder Salpetersäure nach der Methode von Berzelius so zersetzt, dass die Base in dieser Weise vollständig entzogen wird und reine Wolframsäure zurückbleibt (s. oben).

Von Zinnoxyd lässt sich die Wolframsäure am sichersten trennen, wenn man das Gemenge beider Oxyde in Wasserstoffgas reducirt; es bildet sich metallisches Zinn neben Wolframoxyd; Salzsäure löst ersteres vollständig und lässt alles Wolframoxyd zurück (Dexter[1]).

Nach Rammelsberg[2]) muss hierbei sehr stark geglüht werden, denn war nicht stark genug erhitzt, so löst Salzsäure neben Zinn auch Wolframoxyd; ist die Masse hinreichend stark geglüht, so löst Salz-

1) Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 335; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 499.

2) Pogg. Annal. Bd. CXX, S. 66.

säure aus dem Rückstand nur Zinn, Wolfram zurücklassend. Ward in dem Wasserstoffstrom das Gemenge zu stark geglüht, so verflüchtigt sich etwas Zinn. Rammelsberg trennt deshalb Zinnsäure und Wolframsäure in der Weise, dass er das Gemenge mit der 6- bis 8fachen Menge Salmiak mischt und glüht; es geht alles Zinn als Chlorid fort, während theilweise reducirte Wolframsäure zurückbleibt, die an der Luft geglüht reine Wolframsäure giebt. Das Glühen des Gemenges der Oxyde mit Salmiak wird in einem bedeckten Tiegel vorgenommen, den man zuvor in einen grösseren gleichfalls bedeckten Tiegel gestellt hat, damit das aus den entweichenden Dämpfen von Zinnchlorid an der Luft durch die Feuchtigkeit derselben sich bildende Zinnoxyd sich nicht an dem das Wolfram enthaltenden Tiegel absetzt.

Von den Niobsäuren und Tantalsäuren lässt sich die Wolframsäure durch Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali trennen; wird die geschmolzene Masse mit Wasser behandelt, so bleibt Wolframsäure zurück und lässt sich durch Schwefelammonium entziehen, während die anderen Metallsäuren ungelöst bleiben, aber auch eine Spur Wolframsäure zurückhalten; setzt man diesen Rückstand einige Zeit der Luft aus, so löst Ammoniak jetzt diese Spur Wolframsäure; man setzt diese Lösung dem gelösten Sulfosalz zu und fällt daraus wie angegeben die Wolframsäure. Da aber Niobsäure sich auch in Schwefelammonium lösen kann, so wird die Lösung in Schwefelammonium nahe zur Trockne verdampft und dann mit verdünntem Ammoniak behandelt, wo die Niobsäure ungelöst bleibt (Bernoulli).

Von Titansäure lässt sich die Wolframsäure durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Alkali und Lösen in nicht zu viel Wasser trennen; der Rückstand enthält die meiste Wolframsäure, man löst sie in Ammoniak, wo Titansäure zurückbleibt; ebenso kann aus der Lösung die Titansäure durch Ammoniak gefällt werden.

Zur Bestimmung der Säure in den unlöslichen wolframsauren Erden und Erdalkalien werden sie, wie oben angegeben, durch Kochen mit Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt, oder durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen.

Wie die Wolframsäure von den Alkalien getrennt wird nach den Methoden von Scheele, Berzelius, Margueritte oder Bernoulli ist oben (S. 749 u. 750) angegeben.

Von der Phosphorsäure lässt sich die Wolframsäure trennen durch Lösen in Schwefelammonium und Fällen des Schwefelwolframs mit Säure; genauer wohl durch Fällen der ammoniakalischen Lösung mit schwefelsaurer Magnesia.

Da Salzsäure leicht etwas Wolframsäure löst, so bei Zersetzung von wolframsauren Alkalien mit Salzsäure, besonders bei Zersetzung der Wolframchloride durch Wasser, so fällt Silbersalz aus diesen Lösungen ein Gemenge von Chlorsilber und wolframsaurem Silberoxyd. Lässt man die Lösungen einige Tage stehen, so scheidet sich alle Wolframsäure vollständig ab; beim Auswaschen des Niederschlags geht aber die Wolframsäure milchig durch das Filter; lässt man die Flüssigkeit eine Zeitlang ruhig stehen, so scheidet sich die Säure in leicht filtrirbarer Form ab.

Wenn Wolframoxyd bestimmt werden soll, so wird dieses durch anhaltendes Glühen für sich an der Luft oder nach Umständen nach

Zusatz von kohlensaurem Alkali in Wolframsäure verwandelt, welches dann nach der angegebenen Methode bestimmt wird. *Fe.*

Wolfram, natürliches, syn. Wolframit.

Wolframblau heisst das wolframsaure Wolframoxyd (s. S. 766) und das wolframsaure Wolframoxyd-Kali (s. S. 767).

Wolframbleierz, syn. Stolzit.

Wolframbromide. Das Brom kann sich direct mit Wolfram verbinden; nach Borck [1]) existirt ein dem Wolframoxyd entsprechendes Wolframbromid WBr_2, und ein dem blauen Oxyd proportionales Bromid W_2Br_5; nach Riche [2]) auch ein Wolframperbromid WBr_3; Blomstrand [3]) stellte das letztere dar, bestreitet aber die Existenz des Bibromids WBr_2, hält dagegen die Existenz eines Perbromids WBr_3 für wahrscheinlich. Das Wolfram bildet mehrere Oxybromide; leicht bildet sich Wolframoxybibromid WBr_2O, und das Bioxybromid WO_2Br; nach Bonnet [4]) soll noch ein drittes Oxybromid $W_4O_5Br_5$ sich bilden. Persoz giebt dem Bromid die Formel: WBr; das Perbromid ist dann: WBr_5.

Wolframbromid.

Bromwolfram, Zweifach-Bromwolfram. Formel: WBr_2 (WBr_3 nach Persoz). Wird Wolframmetall in trockenem und luftfreiem Bromdampf erhitzt, so entzündet sich das Metall und bildet ein schweres tief gelbrothes Gas, welches im Glasrohr einen schwarzen Beschlag giebt; durch Umsublimiren im trockenen Kohlensäurestrom giebt es schwarze wollige Nadeln, die leicht schmelzen und sich in ein gelbrothes Gas verwandeln. Das Bromid ist ausserordentlich hygroskopisch und zersetzt sich durch Feuchtigkeit sogleich in Bromwasserstoffgas und Wolframoxyd, das bei Gegenwart von Luft in Wolframsäure übergeht (v. Borck).

Wolframbromidsuperbromid.

Zweiundeinhalbfach-Bromwolfram. Formel: W_2Br_5 (nach Persoz W_2Br_8 oder $2\,WBr_4$). Dieses dem blauen Wolframoxyd entsprechende Bromid bildet sich neben dem vorigen beim Erhitzen von Wolfram im Bromdampf, und wird weil weniger flüchtig durch wiederholtes Umsublimiren davon getrennt. Es bildet dichte krystallinische Massen oder grosse glänzende schwarze Säulen mit einem Stich ins Violette oder Blaue; es siedet nahe beim Schmelzpunkte und giebt ein dunkelrothes Gas, das selbst in dünnen Lagen schwarz erscheint.

Dieses Bromid zieht an der Luft sehr rasch Feuchtigkeit an und riecht dann nach Bromwasserstoff; es zerfällt mit Wasser sogleich in blaues Wolframoxyd und Bromwasserstoffsäure; in wässerigen Alkalien löst es sich unter Wasserstoffentwickelung; an der Luft erhitzt giebt es Oxybromid.

[1]) v. Borck, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 246. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 24. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXII, S. 429; Jahresber. 1861, S. 231. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 206; l'Instit 1837, No. 196, S. 46.

Wolframperbromid.

Dreifach-Bromwolfram. Formel: WBr_3 (nach Persoz WBr_5). Dieses der Wolframsäure proportionale Bromid entsteht nach Riche[1]) bei Einwirkung von überschüssigem Bromdampf auf hellglühendes Wolfram. Das Perbromid sammelt sich an den Rohrwandungen als geschmolzene kastanienbraune Masse oder als Sublimat in kastanienbraunen Nadeln, die einen deutlichen Goldschimmer zeigen.

Das Wolframperbromid schmilzt und sublimirt plötzlich bei hoher Temperatur; mit Wasser zersetzt es sich sogleich in unreine Wolframsäure und Bromwasserstoff; an der Luft zieht es rasch Feuchtigkeit an und bedeckt sich mit violettem Wolframoxybibromid, das schnell weiter in Wolframsäure übergeht. In Berührung mit organischen Substanzen wie Holz, Papier u. s. w. zersetzt es diese und bildet zugleich blaues Wolframoxyd.

Das Wolframbrom tauscht leicht einen Theil seines Broms gegen Sauerstoff aus Oxybromide bildend, von denen bis jetzt zwei dargestellt sind.

Wolframoxybibromid.

Wolframsaures Zweifach-Wolframperbromid. Formel: WBr_2O oder $WO_3 + 2WBr_3$ (nach Persoz $WO_5 + 2WBr_5$). Dieser Körper bildet sich beim Glühen von Schwefelwolfram oder von Wolframsäure mit Kohle in überschüssigem Bromdampf. Es krystallisirt in wolligen Nadeln von lichter schwarzbrauner Farbe, die bei höherer Temperatur ein braunrothes Gas geben. Dieses Oxybromid zersetzt sich leicht mit Wasser und bildet Wolframsäure (Bonnet. Blomstrand).

Wolframbioxybromid.

Zweifach-wolframsaures Wolframperbromid. Formel: $WBrO_2$ oder $WO_3 . 2WBr_3$ (nach Persoz $2WO_5 + WBr_5$). Diese Verbindung bildet sich im Anfang des Erhitzens von Wolframsäure mit Kohle oder von Wolframoxyd oder Zweifach-Schwefelwolfram in Bromgas, sowie beim Erhitzen des Bromids oder Perbromids an trockener Luft. Dieses Oxybromid bildet Schuppen oder bei langsamer Sublimation quadratische Tafeln von citrongelber bis röthlichgelber Farbe; nach Blomstrand messinggelbe oder musivgoldähnliche Krystallschuppen; es ist nicht schmelzbar, weniger flüchtig als die Bromide; mit Wasser zersetzt es sich unter Abscheidung von Wolframsäure.

Intermediäres Wolframoxybromid.

Wolframsaures Wolframoxyd mit Wolframbromidsuperbromid. Bonnet giebt an, beim Glühen von blauem Wolframoxyd mit Kohle im Bromdampf ein Oxybromidperbromid $W_4O_5Br_5 = W_2O_5 . W_2Br_5$ oder $WO_2 . WO_3 + WBr_2 . WBr_3$ erhalten zu haben. Borck und Blomstrand konnten ein solches Oxybromid nicht erhalten. *Fe.*

Wolframbronze heisst der Farbe und des Glanzes wegen das wolframsaure Wolframoxyd-Natron (s. S. 767.)

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 24.

Wolframchloride. Wolfram kann sich mit Chlor in verschiedenen Verhältnissen verbinden; solche Verbindungen sind von Wöhler[1]) zuerst dargestellt, später auch von Malaguti[2]), Borck[3]), Rose[4]), Bonnet[5]), dann von Riche[6]), zuletzt von Blomstrand[7]) und von Forcher[8]) untersucht; diese Untersuchungen haben unter einander zum Theil sehr abweichende Resultate gegeben, welche Differenzen theils in der Art der Analyse liegen, zum Theil sich nicht gut erklären lassen. Die neuesten Untersuchungen von Blomstrand und von Forcher zeigen in verschiedenen Punkten grosse Uebereinstimmung. Nach diesen Untersuchungen ist die Existenz eines Wolframchlorids WCl_2 von einer Seite behauptet von anderer Seite bestritten. Dagegen sind erhalten:

Wolframchloridperchlorid .	W_2Cl_5	Wolframoxybichlorid	WCl_2O
Wolframperchlorid	WCl_3	Wolframbioxychlorid	$WClO_2$.

Wolframperchlorid.

Wolframtrichlorid. Formel: WCl_3 (nach Persoz WCl_5). Diese Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Wolframmetall in trockenem und luftfreiem Chlorgas. Wöhler hatte hier eine Masse bekommen, die auch von Malaguti als ein Chlorid WCl_2 angesehen ward; Borck hielt es hauptsächlich für das Chloridperchlorid W_2Cl_5; nach Riche, Blomstrand und Forcher entsteht hier jedoch hauptsächlich reines Perchlorid.

Das Wolframperchlorid wird erhalten, wenn man Wolframmetall in trockenem und luftfreiem Chlorgas in einer Porcellanröhre erhitzt, wobei es mit röthlichem Licht verbrennt; ist Sauerstoff vorhanden, so bilden sich leicht Oxychloride, man füllt daher am besten den ganzen Apparat zuerst mit Wasserstoff und dann erst mit Chlor, oder erhitzt erst wenn das Chlor allen Sauerstoff verdrängt hat. Das Perchlorid bildet sich auch beim Erhitzen von Schwefelwolfram (WS_2) oder von einem Gemenge von Wolframsäure mit Kohle in trockenem Chlorgas. Im letzteren Fall bilden sich aber im Anfang immer leicht auch Oxychloride.

Das Wolframperchlorid bildet dunkelviolette oder dunkelviolettgraue Schuppen, meistens geschmolzene Krusten von braunschwarzer oder schwärzlichgrauer Farbe mit bläulichem Metallschimmer. Wird das Perchlorid sehr vorsichtig erhitzt, so sublimirt es ohne zu schmelzen in dunkelvioletten Schuppen; es schmilzt bei 180° C. und bildet nur wenig höher erhitzt ein Sublimat von schwärzlichvioletten Krystallnadeln. Stärker erhitzt siedet das Chlorid und bildet nach Blomstrand einen rothgelben, nach Forcher einen tiefrothen Dampf. Nach Blomstrand zerfällt das in Glasröhren über der Spirituslampe geschmolzene Chlorid nach dem Erkalten unter lautem Knistern, wobei einzelne Theile weit umher geschleudert werden, zu einem feinen scheinbar krystallinischen glänzend violetten Pulver.

Das Wolframperchlorid wird beim Erhitzen an der Luft zersetzt, indem sich rothes Oxychlorid bildet; an feuchter Luft geht die Zersetzung rasch vor sich, indem sich Salzsäure und Wolframsäurehydrat bilden. Die gleiche Zersetzung bewirkt Wasser; nach Blomstrand

[1]) Pogg. Annal. Bd. XI, S. 345. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LX, p. 271. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 254. — [4]) Pogg. Annal. Bd. XL, S. 395. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 206. — [6]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 15. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXII, S. 408; Chem. Centralbl. 1861, S. 477; Jahresber. 1861, S. 227. — [8]) Chem. Centralbl. 1862, S. 673; Bericht d. Wien. Akad. Bd. XLIV.

bewirkt kaltes Wasser diese Zersetzung sehr langsam, so zwar dass von 1 Grm. sich im Laufe von 4 Stunden etwa $^1/_{15}$ zersetzt hatte; nach Forcher zersetzt es sich mit grösseren Mengen Wasser in einigen Stunden vollständig. In heissem Wasser ist die Zersetzung jedenfalls schneller. Das hier sich abscheidende Wolframsäurehydrat, $2\,HO\,.\,WO_3$ nach Forcher, ist zuerst bläulich dann grünlich gefärbt, wird aber bald rein gelb; es scheint also zuerst eine geringe Menge von blauem Oxyd sich zu bilden, was wohl durch das Beigemengtsein einer geringen Menge des entsprechenden Chlorids bedingt ist. Wässerige Alkalien zersetzen das Wolframchlorid in der Kälte langsam, beim Erhitzen sogleich. Chlorwasserstoffsäure bewirkt in der Kälte anfangs keine Veränderung; beim Erhitzen scheidet sich sogleich Wolframsäure ab. Das Wolframperchlorid giebt mit Kalium oder Wasserstoff hinreichend geglüht Wolframmetall; in Wasserstoffgas vorsichtig erhitzt bildet sich nach Riche Wolframchlorid WCl_2, nach Blomstrand das intermediäre Chlorid W_2Cl_5 (s. d. folgenden Art.). Bei Einwirkung von Ammoniakgas bilden sich Nitretamide (s. S. 764).

Wolframchloridsuperchlorid.

Intermediäres Wolframchlorid. Formel: W_2Cl_5 oder $WCl_2\,.\,WCl_3$ (nach Persoz WCl_4 oder $WCl_3 + WCl_5$). Dieser Körper, von Borck dargestellt, später von Forcher und Blomstrand untersucht, bildet sich bei Einwirkung von Chlor auf Wolframmetall oder Schwefelwolfram oder auf ein Gemenge von Wolframsäure mit Kohle. Es bildet sich bei nicht zu langem und starkem Glühen des Wolframperchlorids mit Silber, Kupfer oder Molybdän. Es wird häufig gemengt mit rothem Oxychlorid und Perchlorid erhalten; es lässt sich durch Umsublimiren im Chlorgas reinigen. Dieses Chlorid wird auch durch Einwirkung von Chlorgas auf Stickstoffwolfram erhalten (Forcher). Rein erhält man es, wenn das Trichlorid längere Zeit in Wasserstoffgas nicht zu stark erhitzt wird, bis die ganze Masse schwieriger schmelzbar und mehr krystallinisch ist und sich nicht mehr verändert, bei stärkerem Erhitzen in Wasserstoff aber sogleich Wolframmetall giebt. Durch Sublimiren in Wasserstoff besser in einem Kohlensäurestrom wird das Chlorid rein erhalten (Blomstrand).

Das Wolframchloridsuperchlorid bildet nach Borck theils eine wollige Krystallisation, theils eine der Mennige ähnliche Masse; nach Forcher bildet es grössere dunkelrothe Nadeln oder eine geschmolzene schwärzlichrothe Masse; nach Blomstrand ist es schwarzgrau wie das Perchlorid, aber dunkler und ohne den Stich ins Violette. Es ist schmelzbar und flüchtig, aber Schmelzpunkt und Siedepunkt liegen bedeutend höher als bei dem Perchlorid; es schmilzt zu tiefrother Flüssigkeit, die krystallinisch erstarrt, beim Sieden bildet es ein grünlichgelbes nach Borck und Forcher der salpetrigen Säure ähnliches Gas. An feuchter Luft zersetzt es sich schnell und bildet bald gelblichgrünes Wolframsäurehydrat; in Wasser gebracht zersetzt es sich unter Zischen und Wärmeentwickelung sogleich, wobei sich blauschwarzes Oxyd abscheidet, während die Flüssigkeit eine intensiv grüngelbe Farbe annimmt, die sich besonders beim Erhitzen rasch verliert, indem sich grünliches Oxyd absetzt.

Wässerige Alkalien und verdünnte Säuren zerlegen es wie Wasser, nach Forcher unter schwacher Wasserstoffentwickelung und vorüber-

gehender blauer Färbung. Das durch Glühen von Wolframoxyd mit Kohle in Chlorgas erhaltene geschmolzene Chlorid wird an der Luft durch Anziehung von Wasser dunkelblau und giebt mit Wasser eine durch feinvertheiltes blaues Oxyd indigblaue Flüssigkeit, die beim Filtriren ein farbloses Filtrat giebt, während blaues Wolframoxyd zurückbleibt. Mit wässerigem Ammoniak gab das Chlorid eine tiefblaue Flüssigkeit.

Kochende Salpetersäure scheidet bald gelbe Wolframsäure ab.

Wolframchlorid.

Zweifach-Chlorwolfram. Formel: $W\text{Cl}_2$ (nach Persoz $W\text{Cl}_3$). Dieses dem Wolframoxyd entsprechende Chlorid ist wie es scheint noch nicht dargestellt; was man dafür gehalten hat, sind andere Verbindungen. Nach Wöhler und nach Rose sollte das beim Verbrennen von Wolframmetall in Chlorgas zuerst entstehende rothe wollige Product dieses Chlorid sein, was Malaguti und Borck auch annahmen; diese Verbindung ist aber nach den späteren Untersuchungen rothes Oxybichlorid.

Nach Riche soll sich durch Erhitzen von Wolframtrichlorid in Wasserstoffgas dieses Bichlorid bilden, wenn man nur so stark erhitzt, dass sich Salzsäure bildet, ohne dass aber das Trichlorid sich verflüchtigt. Erhitzt man zu wenig, so findet gar keine Reduction statt, erhitzt man zu stark, so wird das Perchlorid sogleich zu Metall reducirt. Man erhält daher nur wenig von Wolframbichlorid als ein dunkelbraunes Product. Nach Blomstrand bildet sich beim Reduciren von Wolframperchlorid durch Erhitzen in Wasserstoffgas oder mit Silber Kupfer oder Molybdän zuerst immer nur Wolframchloridperchlorid $W_2\text{Cl}_5$, welches beim stärkeren Erhitzen sogleich in Metall übergeht; Blomstrand nimmt daher an, dass das Doppelt-Wolframchlorid von Riche in Wirklichkeit das Chloridperchlorid $W_2\text{Cl}_5$ gewesen ist. Auch Forcher konnte aus Wolframperchlorid und Wasserstoff bei 170° bis 190°C. nur das intermediäre Chlorid $W_2\text{Cl}_5$ erhalten, bei stärkerem Erhitzen bildete sich Metall; auch beim Erhitzen von Wolfram mit Calomel bildete sich kein Wolframchlorid. Es ist jedenfalls zweifelhaft, ob das Bichlorid schon dargestellt ist.

Wolframoxybichlorid.

Wolframacibisuperchlorid, wolframsaures Wolframperchlorid. Formel: $W\text{Cl}_2\text{O}$ oder $2\,W\text{Cl}_3 . WO_3$. Rothes Wolframoxychlorid. Dieser Körper war zuerst von Wöhler aus Doppelt-Schwefelwolfram durch Behandeln mit Chlorgas dargestellt und ward von Malaguti als Zweieinhalb-Chlorwolfram $W_2\text{Cl}_5$, von Rose als Wolframperchlorid bezeichnet; Borck hielt es für Wolframbichlorid; Riche erkannte es als Oxybichlorid, was von Blomstrand und Forcher bestätigt wird. Diese Verbindung wird erhalten, wenn auf nassem Wege dargestelltes Schwefelwolfram oder ein Gemenge von Wolframsäure mit Kohle bei nicht zu starker Hitze mit Chlorgas behandelt wird. Es bildet sich ferner beim Erhitzen von Wolframmetall in lufthaltendem Chlorgas, sowie beim raschen Erhitzen des gelben Wolframbioxychlorides für sich über 140° C., wobei das rothe Oxychlorid sublimirt, während Wolframsäure zurückbleibt: $2\,W\text{Cl}O_2 = WO_3 + W\text{Cl}_2\text{O}$.

Das Wolframoxybichlorid ist eine schön rothe Masse, nach Forcher

zinnoberroth bis scharlachroth; feinere Krystallnadeln sind lichter, die aus zarten Krystallen bestehenden Flocken tief orangegelb, die geschmolzenen Rinden carminroth. Dieses Oxychlorid ist leichter schmelzbar und flüchtig als die übrigen Chloride und Oxychloride des Wolfram, es bildet einen sich leicht verdichtenden rothgelben (gelbrothen nach Blomstrand) Dampf. An der Luft erhitzt verwandelt das Wolframoxybichlorid sich leicht in gelblichweisses Wolframsäurehydrat; an feuchter Luft zersetzt es sich rasch und bildet dann Wolframsäurehydrat, welches in der Form des Oxybichlorids zurückbleibt, während Salzsäure fortgeht. Mit Wasser zersetzt es sich unter Zischen; wässerige Alkalien wirken ebenso.

Wolframbioxychlorid.

Wolframbisacisuperchlorid, zweifach-wolframsaures Wolframperchlorid, gelbes Wolframoxychlorid. Formel: $WClO_2$ oder $WCl_3 . 2 WO_3$ (nach Persoz $WCl_5 + 2 WO_3$). Diese Verbindung war zuerst von Wöhler dargestellt, von ihm und Malaguti als Wolframperchlorid bezeichnet; Rose erkannte die richige Zusammensetzung, welche durch alle späteren Untersuchungen bestätigt ist. Dieses Oxychlorid entsteht immer, wenn Chlor auf Wolframoxyde einwirkt. Es wird erhalten, wenn braunes Wolframoxyd für sich in Chlorgas bei steigender Temperatur erhitzt wird. Die Bildung findet hier unter Lichterscheinung statt. Ebenso wird es durch Erhitzen von blauem Wolframoxyd oder von Wolframsäure für sich oder gemengt mit Kohle in Chlorgas erhalten; nach Geuther[1]) bildet es sich auch beim Erhitzen von Wolframsäure in Eisenchloriddampf.

Das Wolframbioxychlorid bildet gelbliche Schuppen; nach Forcher bildet es blass citrongelbe bis dunkelgoldgelbe meist glänzende grosse oder kleine staubartige Schüppchen, zuweilen dünne Flocken; es schmilzt bei 259° C., nach Forcher bei 265° bis 267° C.; nach Blomstrand giebt es ohne zu schmelzen ein farbloses Gas. Das Wolframbioxychlorid wird durch Feuchtigkeit, durch Wasser und durch wässerige Alkalien, sowie durch Säuren zersetzt unter Bildung von Wolframsäure, leichter in der Wärme als in der Kälte. Beim Erhitzen zerfällt es in Wolframsäure und Wolframoxybichlorid (s. S. 756). *Fe.*

Wolframerze, als solche sind der Wolframit (FeO, MnO) WO_3, der nicht genau bestimmte Megabasit, der Ferberit $4 FeO . 3 WO_3$, der Scheelit $CaO . WO_3$, der Stolzit $PbO . WO_3$ und der Wolframocher WO_3 zu bezeichnen. Sie enthalten Wolframsäure.

Wolframfluoride. Das Wolframperfluorid WF_3 (nach Persoz WF_5) bildet sich beim Lösen von Wolframsäure in wässeriger Flusssäure (auch geglühte Wolframsäure löst sich hierin, s. S. 770); die Lösung trocknet nach Berzelius in gelinder Wärme zu einer amorphen gelblichen oder grünlichen Masse ein, welche bei Abschluss von Luft geglüht sich nicht zersetzt; Wasser löst Wolframfluorid unter Zersetzung; die Lösung enthält Wolframfluorid und Flusssäure (Wolframfluorwasserstoffsäure?), während ein unlöslicher Rückstand von Fluss-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 239; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIV, S. 381.

säure haltender Wolframsäure (Wolframoxyfluorid?) bleibt. Nach Riche hinterlässt die Lösung von Wolframsäure in Flusssäure beim Verdunsten Wolframsäurehydrat.

Das Wolframfluorid bildet mit den Alkalimetallfluoriden in Verbindung mit wolframsauren Alkalien Doppelsalze, welche zuerst von Berzelius beobachtet, genauer von Marignac[1]) untersucht sind; Letzterer nennt sie fluorwolframsaure Salze *Fluooxytungstates*; es sind also Wolframoxyfluoride. Die Salze bilden sich beim Erhitzen von wolframsauren oder metawolframsauren Salzen mit Flusssäure. Manche wolframsaure Salze werden dabei zersetzt, indem die Base als unlösliches Fluorid abgeschieden wird, und nur die Wolframsäure sich löst; so verhalten sich wolframsaurer Baryt, Kalk, Magnesia u. a. m. Nach Berzelius haben diese Verbindungen die Formel $MF . WF_3 + MO . WO_3$, sie lassen sich danach als Doppelsalze von Metall-Wolframfluorid mit wolframsaurem Metalloxyd ansehen, oder auch als Verbindungen von Metalloxyd mit Wolframoxybifluorid $MO . WF_2O$. Nach Marignac ist das die Zusammensetzung der neutralen Salze, während basische und saure Salze auch anderen Formeln entsprechen.

Die Salze sind meistens löslich und krystallisirbar.

Ammonium-Wolframperfluorid mit wolframsaurem Ammoniumoxyd. 1. Neutrales Salz: $NH_4O . WF_2O$ oder $NH_4O . WO_3 + NH_4F . WF_3$. Das Salz krystallisirt in geraden rhombischen Säulen; es löst sich sehr leicht in Wasser; Ammoniak fällt die Lösung, der Niederschlag löst sich aber in überschüssigem Ammoniak; beim Verdampfen der Lösung an der Luft scheidet sich saures wolframsaures Ammoniak neben dem folgenden basischen Wolframoxybifluorid-Salz ab. Das trockene Salz wird bei 100° C. nicht zersetzt; bei stärkerem Erhitzen zersetzt es sich ohne zu schmelzen; hinreichend an der Luft erhitzt giebt es reine Wolframsäure (Marignac).

2. Basisches Salz: $3 NH_4F . WF_3 + 3 (NH_4O . WO_3)$, vielleicht $2 (NH_4O . WFO_2) + NH_4F$. Das Salz wird durch Zersetzung des vorigen in der angegebenen Weise erhalten; es krystallisirt in regulären Octaëdern; er löst sich nicht ohne Zersetzung in Wasser; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich saures wolframsaures Ammoniak ab. Das Salz verändert sich nicht bei 100° C.; bei höherer Temperatur verliert es Ammoniak und Fluorammonium und Flusssäure, es bleibt Wolframsäure zurück (Marignac).

3. Saures Salz: $NH_4O . WO_3 + WF_3 + 2 HO$, vielleicht $NH_4O . WF_2O . WFO_2 + 2 HO$, oder $3 (NH_4F . 2 WF_3 . 2 HO) + 4 (NH_4O . 2 WO_3 + 2 HO)$. Das Salz bildet sich zuweilen beim Auflösen von saurem wolframsauren Salz in Flusssäure, es krystallisirt in geraden rhombischen Prismen; Wasser zersetzt es unter Abscheidung von Wolframsäure; wässerige Flüssigkeit löst es unverändert (Marignac).

Kalium-Wolframperfluorid mit wolframsaurem Kali. 1. Neutrales Salz: $KF . WF_3 + KO . WO_3 + 2 HO$ oder $KO . WF_2O + HO$. Dieses Salz ist von Berzelius zuerst dargestellt und untersucht; es wird erhalten, wenn man neutrales oder anderes wolframsaures Kali mit Flusssäure übersättigt, oder eine Lösung von Wolframsäure in wässeriger Flusssäure mit Kali versetzt, bis ein bleibender Niederschlag anfängt sich zu bilden. Beim Verdunsten der Lösung kry-

[1]) Annal. d. chim. et de phys. [3.] T. LXIX, p. 63.

stallisirt das Salz in grossen glänzenden der Boraxsäure ähnlichen Schuppen, sie schmecken bitter, sind luftbeständig, lösen sich in 17 Thln kalten Wassers, leichter in heissem; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt es unverändert; über 100° C. verlieren die Krystalle das Wasser und zerfallen; das Salz schmilzt beim Glühen und erstarrt beim Erkalten zu einer blassgrünlich gefärbten Masse (Berzelius).

Längere Zeit an feuchter Luft erhitzt, verliert es Flusssäure; wird es anhaltend geröstet so bleibt neutrales wolframsaures Kali zurück, welches nach dem Erkalten eine glasartige Masse bildet (Marignac).

2. Saures Salz: $KO . WO_3 . WF_3 + 2HO$; vielleicht $KO . WF_2O . WFO_2 + 2HO$. Es bildet sich beim Auflösen des vorigen Salzes in Flusssäure, so wie beim Lösen von saurem wolframsauren Kali in überschüssiger Flusssäure. Das Salz bildet gerade rhombische Säulen, und ist isomorph mit dem sauren Ammoniaksalz. Das Salz verliert bei 100° C. alles Krystallwasser (5,3 Proc.) (Marignac).

Kupferwolframperfluorid mit wolframsaurem Kupferoxyd: $CuF . WF_3 + CuO . WO_3 + 8HO$ oder $CuO . WF_2O + 4HO$. Bildet schiefe rhombische Säulen. Das Salz ist ziemlich löslich in Wasser, und leicht krystallisirbar. Die Krystalle sind luftbeständig; beim Erhitzen geht Wasser und Flusssäure fort, und beim fortgesetzten Erhitzen bleibt wolframsaures Salz zurück.

Das Kupfersalz ist isomorph mit dem Kupfertitanfluorid $CuF . TiF_2$; wenn man dies letztere Salz $CuTiF_6$ [1]) schreibt und das Kupfer-Wolframsalz $CuWF_4O_2$, so zeigt sich Aehnlichkeit in der Zusammensetzung.

Ein Doppelsalz dieser Verbindung mit Fluorammonium $2(CuO . WF_2O + 4HO) + NH_4F$ bildet sich beim Auflösen des erstern in Wasser unter Zusatz von Fluorammonium; es krystallisirt leicht in quadratischen Prismen. Es ist auch isomorph mit dem Doppelsalze von Ammonium-Kupfer Titanfluorid $2(CuF . TiF_2 + 4HO) + NH_4F$.

Natrium-Wolframperfluorid mit wolframsaurem Natron, $NaF . WF_3 + NaO . WO_3$ oder $NaO . WF_2O$, in Wasser löslicher als das Kaliumsalz. Das Salz wird durch Lösen von neutralem oder saurem wolframsauren Salz in Flussäure erhalten. Es krystallisirt in schiefen rhombischen Säulen, es krystallisirt weniger deutlich und ist leichter löslich als das Kaliumsalz. Das Salz schmilzt leicht bei dunkler Rothglühhitze bei Luftabschluss ohne merkbare Zerzetung; an der Luft stärker erhitzt wird es vollständig zersetzt unter Zurücklassung von neutralem wolframsauren Natron (Berzelius. Marignac).

Zinkperfluorid mit wolframsaurem Zinkoxyd: $ZnF + WF_3 + ZnO . WO_3 + 20HO$ oder $ZnO . WF_2O + 10HO$. Das Salz bildet schiefe rhombische Säulen; die Krystalle verwittern an trockener Luft, zerfliessen aber schon an etwas feuchter Luft; sie sind sehr löslich in Wasser und schmelzen weit unter 100° C. in ihrem Krystallwasser; an der Luft erhitzt geben sie wolframsaures Zinkoxyd (Marignac).

Die den genannten Salzen entsprechenden Verbindungen von Kadmium Mangan und Nickel (letzteres enthält wie das Zinksalz 10 Aeq. Wasser) sind sehr zerfliesslich und schwierig krystallisirt zu erhalten; sie werden beim Abdampfen theilweise zersetzt und lösen sich nur auf Zusatz von Flusssäure wieder vollständig. Die Silberverbindung krystalli-

[1]) $F_2 = F$.

sirt schwierig und löst sich leicht in Wasser; es zersetzt sich beim Verdampfen der wässerigen Lösung (Marignac). *Fe.*

Wolframit, Wolfram, Wolfart, Wolfert, Wolfrig, Eisenscheel, prismatisches Scheelerz, *Spuma lupi*, *Schéelin ferrugineux*, *Schéelin martial*, *Schéelin ferruginé*, *Tungstate manganésié ou ferrugineux*, *Tungstate of Iron* (FeO, MnO) WO_3 nach den Analysen der Gebr. d'Elhuyar[1]) des von Zinnwald in Böhmen, Vauquelin's[2]) des aus dem Departement der Hautevienne in Frankreich, von Berzelius[3]) des aus Cumberland, Richardson's[4]), des Grafen Schaffgotsch[5]) des Wolframites von Monte Video, von Ehrenfriedersdorf in Sachsen, von Zinnwald in Böhmen, von Chanteloupe in Frankreich, Ebelmen's[6]) des von Zinnwald in Böhmen und von Limoges in Frankreich, C. Rammelsberg's[7]) des von Harzgerode am Harz, Kussin's[8]) des von Zinnwald in Böhmen, Th. Kerndt's[9]) der Wolframite von Ehrenfriedersdorf in Sachsen, von Nertschinsk in Sibirien, von Lock-Fell in Cumberland, von der Grube Neubeschertglück bei Freiberg in Sachsen, von Monte Video, von Huntington und Trumbull in Connecticut, von Chanteloupe in Frankreich, vom Meiseberge bei Neudorf am Harz, von Harzgerode am Harz, von Godolphins Ball in Cumberland, von Schlaggenwalde in Böhmen, von Altenberg in Sachsen, R. Schneider's[10]), des von Zinnwald in Böhmen, von der Grube Glasebach bei Strassberg am Harz, von der Grube Pfaffenberg bei Neudorf am Harz, von der Grube Meiseberg bei Neudorf am Harz, Manross's[11]), Petzhold's[12]) des von Neuhaus Stollberg bei Strassberg am Harz, Weidinger's[13]) des von Zinnwald, F. A. Genth's[14]) des aus der Flowegrube in Mecklenburg Cty in Nord-Carolina, Pöpplein's[15]) eines aus St. Francis Cty in Missouri, F. A. Bernoulli's[16]) des von Chanteloupe in Frankreich, von Traversella in Piemont und von Zinnwald, Rammelsberg's[17]) des von Zinnwald und Schlaggenwald in Böhmen. Was die Mengen des Eisen- und Manganoxyduls betrifft, so sind dieselben wechselnde und man hat daran gedacht, verschiedene Formeln: $5(FeO.WO_3) + MnO.WO_3$, $4(FeO.WO_3) + MnO.WO_3$ u. s. w. bis $FeO.WO_3 + 4(MnO.WO_3)$ aufzustellen (vergl. unter Wolframsaures Manganoxydul-Eisenoxydul S. 781), ohne dass damit die Nothwendigkeit verbunden wäre, mehrere Species zu schaffen, weil die übrigen Eigenschaften diese Trennung nicht genügend unterstützen. Man kann daher bei dem Schwanken der Verhältnisse innerhalb der Formel $m(FeO.WO_3) + n(MnO.WO_3)$ annehmen, dass beide Basen FeO und MnO wesentlich zur Zusammensetzung des Wolframit gehören und die Formel $RO.WO_3$ sei. Ausser den wesentlichen Basen Eisenoxydul und Manganoxydul finden sich auch noch geringe Mengen von Kalk und Magnesia, welche als Stellvertreter angesehen werden, von denen jedoch

1) Mém. de l'acad. de Toulouse, T. II, p. 141. — 2) Annal. de chim. et de phys. T. XXX, p. 104. — 3) Schweigg. Journ. Bd. XVI, S. 476. — 4) Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 54. — 5) Pogg. Annal. Bd. LII, S. 475. — 6) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 403. — 7) Dessen 2. Suppl. S. 175. — 8) Pogg. Annal. Bd. LXVIII, S. 517. — 9) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 81. — 10) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 321. — 11) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 356. — 12) Pogg. Annal. Bd. XCIII, S. 474. 13) Zeitschr. f. Pharm. 1855, S. 71. — 14) Sill. Amer. Journ. Bd. XXVIII, S. 253. — 15) Kenngott's Uebers. 1859, S. 94. — 16) Pogg. Annal. Bd. CXI, S. 603. — 17) Pogg. Annal. Bd. LXXVII, S. 246; Bd. LXXXIV, S. 154.

Lehmann[1]) angiebt, dass sie mit Wolframsäure ein eigenes Wolframat bilden und dass dieses dem Wolframit beigemengt sei.

Die Krystalle des Wolframit sind orthorhombische und erscheinen durch parallelflächige Hemiëdrie ihrer Pyramiden und Querdomen klinorhombisch; sie sind vorherrschend prismatisch bis tafelartig und zeigen in der verticalen Zone besonders das Prisma $\infty P = 101^0 45'$, das Prisma $\infty P\bar{2} = 135^0 44'$ und die Querflächen. An den Enden ist das Querdoma $\frac{1}{2} P \bar{\infty}$ mit dem Endkantenwinkel $= 123^0 57'$ ungleich ausgebildet bis zum Verschwinden zweier parallelen Flächen und dieser Hemiëdrie entsprechend kommen auch die Pyramiden zur Hälfte ausgebildet vor, zum Theil noch das Längsdoma $P \breve{\infty} = 98^0 27'$ und die Basisflächen damit combinirt. Die Flächen der verticalen Zone sind oft vertical gestreift. Zwillinge finden sich nach zwei Gesetzen, nach der Querfläche mit parallelen Hauptachsen und nach einem Längsdoma mit geneigten Hauptachsen. Ausser in auf- und eingewachsenen Krystallen kommt der Wolframit auch derb mit stengliger, schaliger bis stengliger Absonderung vor, die Zusammensetzungsflächen dabei stark gestreift. Er ist vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen, unvollkommen parallel den Querflächen; schalig abgesondert parallel den äusseren Krystallflächen, besonders parallel dem Querhemidoma, welche Absonderung nicht mit der Spaltbarkeit zu verwechseln ist; der Bruch ist uneben. Die Farben sind wenig verschieden, eisenschwarz, graulichschwarz bis bräunlichschwarz mit schwarzem bis röthlichbraunem Strich, welche Verschiedenheit mit dem abnehmenden Eisen- und zunehmenden Mangangehalt zusammenhängt; der Glanz ist wachsartig bis halbmetallisch, auf den vollkommenen Spaltungsflächen demantartiger Metallglanz; undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; spröde; Härte = 5,0 bis 5,5; specif. Gewicht = 7,2 bis 7,5. Vor dem Löthrohre schmilzt er auf Kohle in starkem Feuer zu einer magnetischen Kugel, deren Oberfläche krystallinisch wird; mit Borax geschmolzen giebt er die Reaction auf Eisen, mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme die Reaction auf Wolfram, mit Soda auf Platinblech die Reaction auf Mangan. Das Pulver wird in erwärmter Salzsäure vollkommen zersetzt, wobei ein gelblicher Rückstand, die Wolframsäure, bleibt, die sich in Ammoniak grösstentheils auflöst. *K.*

Wolframjodide. Jod verbindet sich beim Erhitzen nicht mit Wolfram; auch auf andere Weise haben Wolframjodide noch nicht dargestellt werden können. *Fe.*

Wolframkieselsäure, Silicowolframsäure. Eine Doppelverbindung von Wolframsäure und Kieselsäure. Beim Kochen von sauren wolframsauren Salzen mit Kieselgallerte bilden sich eigenthümliche Salze, welche eine Doppelsäure von Kieselsäure und Wolframsäure enthalten; diese Silicowolframiate haben die Formel $4RO . 10WO_3 . SiO_2$ (oder $6RO . 15WO_3 . SiO_3$). Die Verbindungen dieser Säuren mit den Alkalien sind leicht krystallisirbar und löslich; sie verhalten sich ähnlich wie die metawolframsauren Salze; sie werden durch Mineralsäuren selbst beim Kochen nicht zersetzt; beim Kochen mit concentrirter Salzsäure bildet sich Chlormetall neben saurem Silicowolframiat. Schwefelwasserstoff zersetzt die Alkalisalze nicht, auch nicht bei Gegen-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 160.

wart freier Säuren. Ammoniak zersetzt die Salze erst nach längerer Digestion unter Abscheidung von Kieselgallerte; beim Kochen der Mischung wird das wolframkieselsäure Salz durch Entweichen des Ammoniaks wieder hergestellt.

Durch Glühen für sich werden die Salze zum Theil zersetzt, indem sich unlösliche Verbindungen bilden; beim Schmelzen mit kohlensaurem Alkali geben sie ein Gemenge von wolframsaurem und kieselsaurem Salz.

Die Säure bildet leicht saure Salze und Doppelsalze.

Wolframkieselsaures Ammoniumoxyd. 1. Neutrales Salz: $4NH_4O.10WO_3.SiO_2 + 8HO$. Es wird erhalten durch Kochen von saurem wolframsauren Ammoniak mit Kieselgallerte; aus der concentrirten mit Ammoniak versetzten Flüssigkeit krystallisirt es in kurzen rhombischen starkgesteiften Prismen. Das Salz reagirt ganz neutral, es ist in $4^1/_2$ Thl. Wasser von 18° C., leichter in kochendem Wasser löslich. Bei 100° C. verlieren die Krystalle 4 Aeq. (4,7 Proc.) Krystallwasser.

2. Saures Salz. a. Wird die Lösung des neutralen Salzes einige Zeit mit Wasser gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein saures Salz $7NH_4O.HO.20WO_3.2SiO_2 + 24HO$ als weiche weisse amorphe zuweilen warzenförmige Masse ab, welche sich leicht in heissem Wasser löst.

b. Bei längere Zeit fortgesetztem Kochen bildet sich ein anderes saures Salz $3NH_4O.HO.10WO_3.SiO_2 + 9HO$; es bildet schiefe rhombische Prismen, löst sich leicht in Wasser, und verliert bei 100° C. 8 Aeq. (5,3 Proc.) Wasser.

c. Wird das neutrale oder saure Salz unter Zusatz von etwas Salzsäure gekocht, so scheidet sich beim Erkalten ein weisses amorphes Salz ab, welches zuweilen helldurchsichtige strahlenförmig erscheinende Massen bildet; das Salz $3NH_4O.5HO.20WO_3.2SiO_2 + 8HO$ löst sich schwieriger in Wasser als das saure Salz a, dem es sehr ähnlich ist; seine wässerige Lösung scheidet es beim Verdampfen unverändert ab (Marignac[1]).

Ein saures Kalisalz: $3KO.5HO.20WO_3.2SiO_2 + 26HO$ krystallisirt in hexagonalen Prismen; ein saures Natronsalz: $3NaO.5HO.20WO_3.2SiO_2 + 17HO$ in schiefen Prismen.

Wolframlegirungen. Diese Legirungen sind wenig bekannt; Wolfram legirt sich nicht leicht direct mit den Metallen ausser mit Eisen; durch Reduction von wolframsauren Metalloxyden werden Wolframlegirungen erhalten, die aber schwer schmelzbar sind. Percy konnte keine technisch brauchbaren Wolframlegirungen erhalten.

Ausführliche Versuche über Legirungen verschiedener Metalle mit Wolfram sind von Bernoulli gemacht; nach ihm werden durch Schmelzen von Antimon, Blei, Gold, Kobalt, Nickel, Silber, Wismuth oder Zink mit Wolfram im metallischen Zustande keine homogenen Massen erhalten; enthalten sie wenig Wolfram, so sind sie geschmolzen, bei mehr Wolfram sind sie blasig und porös, im einen wie im andern Fall enthalten sie aber immer leicht erkennbar Wolfram neben dem andern Metall. Durch gleichzeitige Reduction eines Gemenges der entsprechenden Metalloxyde mit Wolframsäure im Kohlentiegel werden Legirungen dieser Metalle mit Wolfram erhalten, diese Legirungen sind nicht mehr schmelzbar wenn sie über 10 Proc. Wolfram enthalten. Bei heftiger Weissglühhitze der Legi-

[1]) Compt. rend. T. LV, p. 891; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXIX, p. 81; Chem. Centralbl. 1863, S. 415.

rungen von Wolfram mit Blei oder Zink verflüchtigen sich diese, Wolfram zurücklassend (Bernoulli).

Wolframaluminium. Eine Verbindung WAl_4 ist von Wöhler[1]) dargestellt durch Schmelzen von 15 Grm. Wolframsäure mit 30 Grm. Kryolith, 30 Grm. Chlorkalium-Chlornatrium und 15 Grm. Aluminium bei guter Glühhitze und Ausziehen des Regulus mit verdünnter Salzsäure. Das Wolfram-Aluminium bleibt dann als eisengraues Krystallpulver zurück; unter dem Mikroskop lassen sich rhombische Prismen erkennen; die Legirung ist sehr spröde und hart, von 5,58 specif. Gewicht; sie wird von kalten concentrirten Säuren nicht angegriffen, heisse concentrirte Salzsäure löst sie mit tiefbrauner Farbe; heisse Salpetersäure oxydirt sie unter Abscheidung von Wolframsäure; heisse Natronlauge löst das Aluminium und lässt metallisches Wolfram zurück.

Wolfram-Blei. 1 Thl. Wolfram schmilzt mit 4 Thln. Blei zu einer porösen braunen wenig glänzenden Masse. Auch durch Glühen von Wolframsäure mit Blei und Kohle bildet sich eine schwammige dunkelbraune Masse.

Wolfram-Eisen s. unter Wolframstahl.

Wolfram-Gold ist gelb und sehr strengflüssig.

Wolfram-Kupfer ist eine poröse bräunlichrothe dehnbare Legirung.

Kupfer-Zinnlegirung (100 Kupfer auf 11 Zinn) wird durch Zusatz von Wolfram (2 bis 5 Proc.) etwas härter. Lässt man die Legirung langsam erkalten, so scheidet sich fast alles Wolfram als schwerer am Boden ab (Caron).

Wolfram-Platin eine spröde Legirung.

Wolfram-Silber, blassbraune schwammige Legirung.

Wolfram-Stahl, Wolfram-Eisen[2]). Nach Bernoulli lässt sich Eisen mit Wolframmetall zusammenschmelzen zu einer homogenen Masse; bei einem Gehalt von 80 Proc. Wolfram ist die Masse in unseren Ofenfeuern unschmelzbar.

Schon d'Elhujar hatte angegeben, dass sich beim Schmelzen von Kohlenstoffeisen mit Wolframsäure ein wolframhaltendes Eisen bilde. Bernoulli[3]) giebt an, dass Drehspäne von grauem Roheisen mit Wolframsäure geschmolzen ein wolframhaltendes Eisen, mit Stahl geschmolzen wolframhaltenden Gussstahl geben; nach ihm wirkt aber nur der beigemengte Graphit-Kohlenstoff des Eisens reducirend; weisses Roheisen nimmt daher mit Wolframsäure geschmolzen kein Wolfram auf; bei Zusatz von Kohle bildet sich dabei aber Wolframeisen.

Oxland[4]) reducirt das Wolframmineral, welches durch Rösten für sich zuerst arsen- und schwefelfrei gemacht ist, durch Glühen im Kohlentiegel, wobei metallisches Wolfram gemengt mit Eisen und Mangan zurückbleiben; von diesem gerösteten und reducirten Erz setzt er dem Kohlenstoffeisen beim Schmelzen zu, dem Stahl zur Darstellung von Wolframstahl 0,5 bis 25 Proc. Oder das geröstete Wolframerz wird mit Eisenerz (bis zu 30 Wolframerz auf 100 Eisenerz) im Hohofen verhüttet, wobei sich wolframhaltendes Roheisen bildet, was raffinirt oder gepuddelt wird,

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 103. — [2]) Verhandlgn. des niederösterr. Gewerbev. 1859, S. 141; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLI, S. 74; Bd. CLII, S. 178 u. 318; Bd. CLIII, S. 265; Bd. CLV, S. 122, 315, 316, 317, 461; Bd. CLVI, S. 76; Polyt. Centralbl. 1859, S. 825, 1735 u. 1737; 1860, S. 283, 629, 790, 793 u. 1187; Compt rend. T. LVI, p. 593; Polyt. Centralbl. 1863, S. 903. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CXI, S. 573; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 359; Polyt. Centralbl. 1861, S. 1269. — [4]) Repert. of. pat. Invent. July 1858, p. 21; Polyt. Centralbl. 1858, S. 1240; Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 282.

wobei es seinen Gehalt an Wolfram behalten soll. Le Guen[1]) setzt das geröstete Wolframmineral (um Arsen und Schwefel zu entfernen) bis zu 2 Proc. dem schmelzenden grauen Gusseisen zu; nach ihm wird dadurch das Eisen härter, zäher und zugleich elastischer, so dass solches Roheisen zu vielen Zwecken besonders brauchbar ist, so besonders für Gusseisenkanonen.

Köller[2]) soll zuerst die Darstellung von Wolframstahl betrieben haben, und nach ihm ist der Gehalt an Wolfram im orientalischen Damaststahl die Ursache seiner Härte. Caron[3]) schmilzt Stahl mit 1 bis 5 Proc. Wolframerz, oder 20 Thle. Stahl mit 80 Thln. Gusseisen und 2 Thln. Wolfram.

Nach verschiedenen Angaben soll der durch Schmelzen von Wolfram mit Stahl erhaltene Wolframstahl kein Wolfram enthalten; Siewert[4]) fand aber in solchem Stahl von Wien 1,0 bis 2,8 Proc., im Stahl von Bochum 2,7 bis 3,0 Proc. Wolfram nebst etwa 1 Proc. Kohlenstoff. Caron fand in besonders zähem und hartem Stahl 0,0023 bis 0,0028 Wolfram. Er glaubt dass solcher Stahl zu Instrumenten aller Art brauchbar sei, besonders auch für Waffen, für Säbel und Büchsenläufe. Sauerwein[5]) fand in einem sehr harten Wolframstahl 4 bis 5 Proc., in einer weicheren und zäheren Sorte 0,9 Proc. Wolfram.

Die Angaben über die Eigenschaften des Wolframstahls sind sehr verschieden; nach früheren Angaben sollte der Stahl durch den Gehalt an Wolfram wesentlich an Härte, Festigkeit und Dichte gewinnen und Wolframstahl sollte demnach viel mehr leisten als der beste Gussstahl des Handels; bei einer Reihe von (15) Versuchen im Wiener Polytechnikum ergab sich auf der Zerreissmaschine die absolute Festigkeit von Wolframstahl zu 1015 bis 1393 Centner für den Quadratzoll. Spätere Angaben haben dagegen behauptet, dass der Wolframstahl sich durchaus nicht vom gewöhnlichen Stahl auszeichne, dass er übrigens auch gewöhnlich kein Wolfram enthalte. Doch sind auch in neuester Zeit Versuche angegeben, nach welchen die Festigkeit des Eisens durch Zusatz von Wolfram bedeutend zunimmt. Es fragt sich, ob nicht die Darstellungsweise von wesentlichem Einfluss auf den Gehalt des Stahles an Wolfram und dadurch auf seine Beschaffenheit und Eigenschaft ist. Le Guen vermuthet dass auch das im Wolframit enthaltene Mangan hierbei von wesentlicher Einwirkung ist. *Fe.*

Wolframnitretamide. Stickstoffwolfram mit Wolframamid. Diese Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Ammoniakgas auf Wolframchlorid; es existiren wahrscheinlich verschiedene derartige Verbindungen.

Ein Stickstoff-Amidwolfram $2WN.WH_2N$ wird neben Salmiak erhalten durch Erhitzen von Wolframperchlorid in trockenem Ammoniakgas. Es ist eine schwarze zusammengesinterte halbmetallglänzende Masse. Dieser Körper hinterlässt in Kohlenpulver oder überhaupt bei Abschluss der Luft geglüht reines Wolfram; an der Luft erhitzt verliert er Ammoniak und verbrennt zu Wolframsäure. Wässerige Alkalien und Säuren wirken nicht darauf ein; beim Schmelzen mit

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXIX, p. 280 [4.] T. I, p. 232. — [2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 315. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXVIII, p. 149. — [4]) Giebel und Heintz, Zeitschr. f. d. Naturw. Bd. XVI, S. 332. — [5]) Polyt. Centralbl. 1864. S. 487.

Kalihydrat bildet sich Ammoniak, Wasserstoffgas und wolframsaures Kali. Dieser Körper zerlegt bei verhältnissmässig niedriger Temperatur das Ammoniakgas in Stickstoff und Wasserstoffgas, das letztere wirkt selbst leicht zersetzend auf den schwarzen Körper ein. Stärker in Wasserstoffgas erhitzt hinterlässt er reines Wolframmetall; wird er nicht zu stark dabei erhitzt, so bildet sich ein Wolframnitretamid $W_2N . WH_2N$ als grauliches Pulver.

Die beiden Nitretamide sind daher schwierig rein darzustellen. Wird das letzte Nitretamid $W_2N . WH_2N$ bei einer etwas höheren Temperatur, als zu seiner Bildung erforderlich war, in einer Porcellanröhre in einem Ammoniakstrom erhitzt, so bildet sich ein Triwolframnitret W_3N. Wird hierbei etwas zu stark erhitzt, so wird es zu Wolframmetall reducirt (Uhrlaub).

Eine Verbindung von Wolframsäure mit Wolframnitretamid, vielleicht $3 WN . W_2NH_2 + 2 WO_3$, wird erhalten, wenn man Wolframsäure in dünner Schicht in einem Strom von trockenem Ammoniakgas bis zum kaum sichtbaren Glühen erhitzt, so lange bis sich kein Wasser mehr bildet. Dieser Körper wird so als schwarzes Pulver erhalten. War die Wolframsäure in Afterkrystallen nach dem Ammoniaksalz, so erhält man diesen Körper auch in Pseudomorphosen in schwarzen halbmetallglänzenden Schuppen.

Dieser Körper giebt bei Abschluss der Luft erhitzt Ammoniak, an der Luft geglüht verglimmt er zu Wolframsäure; im Wasserstoff geglüht wird er zu Metall reducirt; von Säuren und Alkalien wird er nicht angegriffen; aber von unterchlorigsauren Alkalien unter Entwickelung von Stickgas und Bildung von wolframsaurem Alkali gelöst.

Wird wolframsaures Natron mit überschüssigem Salmiak unter einer Decke von Chlorkalium in einem Platintiegel geschmolzen, die Masse zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Kalilauge (zum Ausziehen des wolframsauren Kali) behandelt, so bleibt (neben dunkelrothen Körnern von wolframsaurem Wolframoxyd-Natron) ein kohlschwarzer Körper zurück, der früher für Wolframoxyd gehalten ward; er enthält aber Stickstoff und Wasserstoff, entwickelt beim Erhitzen für sich sowie beim Schmelzen mit Aetzkali Ammoniak; er ist daher mit dem Wolframnitretamidoxyd vielleicht identisch oder eine ähnliche Verbindung[1]). *Fe.*

Wolframnitrete. Stickstoffwolfram (s. d. Art. Bd. VIII, S. 305 und unter Wolframnitretamide).

Wolframocher, Wolframsäure natürliche, Scheelsäure, WO_3, hat sich zu Huntington in Connecticut in den vereinigten Staaten mit Wolframit und Scheelit auf einem Quarzgange gefunden, derb, als Ueberzug, erdig, gelb, undurchsichtig, matt. Er schwärzt sich vor dem Löthrohr auf Kohle in der Reductionsflamme ohne zu schmelzen, giebt mit Borax in der Oxydationsflamme ein farbloses oder weisses, in der Reductionsflamme ein gelbliches beim Erkalten rothes Glas, mit Phosphorsalz in der Oxydationsflamme ein farbloses bis gelbliches Glas, welches in der Reductionsflamme behandelt beim Erkalten schön blau wird. In Säure ist er unlöslich, in Alkalien besonders in Ammoniak vollständig löslich. Nach J. D. Dana[2]) findet sich der

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIII, S. 190; Pharm. Centralbl. 1850, S. 145; Jahresber. v. Liebig und Kopp 1850, S. 303.

[2]) Dessen Syst. of Min. 4. Aufl. S. 143.

Wolframocher auch in Hexaëdern aber selten zu St. Leonhard bei Limoges in Frankreich mit Wolframit und Quarz. *K.*

Wolframoxybromid s. unter **Wolframbromide.**

Wolframoxychlorid s. unter **Wolframoxyde.**

Wolframoxydblau s. **blaues Wolframoxyd** unter **Wolframoxyde.**

Wolframoxyde. Das Wolfram kann durch freien Sauerstoff wie durch Salpetersäure, Schwefelsäure u. s. w. oxydirt werden; es bildet ein niedriges braunes Wolframoxyd WO_2, dann ein höheres Oxyd die Wolframsäure WO_3, und ein zwischen beiden stehendes blaues wolframsaures Wolframoxyd W_2O_5 oder $WO_2 . WO_3$.

Wolframoxyd.

Braunes Wolframoxyd, Wolframsuboxydul, WO_2 (nach Persoz $\text{W̶}O_3$). Dieser Körper wird durch Reduction von Wolframsäure mittelst Wasserstoff bei schwacher Rothglühhitze oder durch Glühen der Säure mit etwas Kohlenpulver erhalten. Es darf hierbei weder zu stark noch zu schwach erhitzt werden, weil sich sonst im ersteren Falle metallisches Wolfram, im letzteren blaues Wolframoxyd bildet.

Das so erhaltene Wolframoxyd ist ein braunes Pulver mit violettem Schein einen dunkelkupferrothen Strich gebend; hat man Wolframsäurekrystalle in Wasserstoff reducirt, so wird es als metallglänzendes krystallinisches Pulver erhalten. Auf nassem Wege wird dieses Oxyd aus Wolframsäure erhalten, wenn man es wiederholt mit Salzsäure und Zink behandelt, bis es sich vollständig in kupferrothe metallglänzende Blättchen verwandelt hat, die man bei abgehaltener Luft abwäscht, und dann unter Wasser aufbewahrt. Wird das Wolframchlorid $W\text{Cl}_2$ durch Wasser zersetzt, so bleibt das braune Oxyd als violettbraunes Pulver von 12,11 specif. Gewicht zurück.

Das braune Wolframoxyd hält sich auf trockenem Wege dargestellt an der Luft unverändert, wenn es in Wasserstoffgas nach dem vollständigen Erkalten zuerst längere Zeit aufbewahrt war, sonst oxydirt es sich schnell an der Luft; an der Luft erhitzt verbrennt es sogleich zu Wolframsäure; Säuren greifen dieses Oxyd kaum an, nur Königswasser verwandelt es in Wolframsäure. Wolframoxyd wird bei gelinder Glühhitze durch Ammoniakgas reducirt, indem sich ein Stickstoff und Wasserstoff enthaltendes Metall bildet, dessen Zusammensetzung nicht näher bestimmt ist. Das auf nassem Wege dargestellte Oxyd oxydirt sich selbst unter Wasser leicht zu Wolframsäure; es wirkt auf Kupferoxydsalze und auf Quecksilberchlorid reducirend; es löst sich in concentrirter Kalilauge unter Entwickelung von Wasserstoff zu wolframsaurem Salz. Das feuchte Oxyd löst sich in Salzsäure oder Schwefelsäure zu rothen Flüssigkeiten.

Durch Glühen mit kohlensaurem Natron bei Luftabschluss zerfällt es in Metall und Wolframsäure.

Wolframsaures Wolframoxyd.

Blaues Wolframoxyd, Wolframsuboxyd: W_2O_5 oder $WO_2 . WO_3$ (nach Persoz $\text{W̶}O_4$ oder $\text{W̶}O_3 + \text{W̶}O_5$). Diese Ver-

bindung bildet sich durch theilweise Desoxydation von Wolframsäure auf nassem wie auf trockenem Wege. Man erhält dieses Oxyd durch mässiges Glühen von Wolframsäure in Kohlenoxyd, ganz rein durch schwaches Erhitzen in Wasserstoff (bei 250° C. nach Riche). Auch beim Glühen von wolframsaurem Ammoniak bei Luftabschluss bleibt blaues Oxyd zurück, welches aber meistens etwas Wolframsäure enthält. Das blaue Wolframoxyd bildet sich auch, wenn Wolframsäure bei Zusatz von Säuren mit Zink in Berührung gebracht wird. Vollkommen rein wird dieses Oxyd nach Scheibler erhalten, wenn der beim starken Glühen von metawolframsaurem Alkali erhaltene Rückstand abwechselnd mit Salzsäure und Kalilauge behandelt wird.

Das Wolframoxyd ist schwärzlich indigblau oder dunkelstahlblau undurchsichtig; es lässt sich einerseits zu braunem Oxyd und Metall reduciren, andererseits zu Wolframsäure oxydiren; das auf nassem Wege dargestellte feuchte Oxyd oxydirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu Wolframsäure.

Verbindungen des wolframsauren Wolframoxyds mit Alkalien werden durch Reduction der betreffenden wolframsauren Salze erhalten, wie Wöhler zuerst zeigte.

Zur Darstellung von wolframsaurem Wolframoyd-Kali, $KO . WO_3 + WO_2 . WO_3$ (?), wird saures wolframsaures Kali ($3KO . 7WO_3$ nach Scheibler) in einem Strom Wasserstoffgas bis zur Rothglühhitze erhitzt, so lange sich noch Wasser bildet. Die erkaltete Masse wird mit Wasser ausgewaschen zur Entziehung des neutralen wolframsauren Kalis. Oder man schmilzt das genannte Wolframsäure-Salz in einem Porcellantiegel und setzt kleine Stückchen Zinn zu; nach Beendigung wird die Masse abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure behandelt. Das wolframsaure Wolframoxyd-Kali bildet schöne indigviolette Nadeln, dem sublimirten Indigo ähnlich, die ein blaues Pulver mit kupferfarbigem Reflex geben (Laurent[1]). Scheibler). Versmann hat diese Verbindungen im Grossen dargestellt und vorgeschlagen, sie als Farbe zu benutzen.

Wolframsaures Wolframoxyd-Lithion wird wie die vorige Verbindung durch Reduction von saurem Lithionwolframat ($3LiO . 7WO_3$ nach Scheibler) mittelst Wasserstoff oder Zinn bei Glühhitze dargestellt, und durch Auskochen mit Wasser oder bei Anwendung von Zinn durch abwechselnde Behandlung mit Kalilauge und verdünnter Salzsäure gereinigt. Das wolframsaure Wolframoxyd-Lithion bildet kleine vierseitige Tafeln und Blättchen von der Farbe des blau angelaufenen Stahls (Scheibler).

Wolframsaures Wolframoxyd-Natron: $NaO.WO_3 + WO_2 . WO_3$. Zur Darstellung dieser von Wöhler entdeckten Verbindung glüht man das doppelt-saure wolframsaure Natron im Wasserstoffgas so lange sich Wasser bildet und wäscht dann mit Wasser aus (Wöhler). Statt dessen kann man 7 Thle. Wolframsäure mit 3 Thln. kohlensaurem Natron zusammenschmelzen und in die schmelzende Masse so viel Wolframsäure bringen als sie lösen kann. Oder man trägt in schmelzendes saures Natronwolframat Zinn in kleinen Stücken ein; hierbei beginnt an der Oberfläche des schmelzenden Zinns sogleich die Bildung goldgelber Würfel, die allmälig die ganze Masse ausfüllen.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 219.

Die Hitze darf nicht weiter als bis zum Schmelzen des wolframsauren Natrons gesteigert werden, und der Process nicht zu lange dauern. Die erkaltete Masse wird abwechselnd mit Kalilauge und Salzsäure behandelt (Wright [1]). Das so erhaltene Doppelsalz bildet goldgelbe Blättchen oder Würfel; wenn die Hitze die richtige war, so bilden sich nach Wright wohlausgebildete Würfel von Stecknadelknopfgrösse; die Verbindung ist vollkommen metallglänzend; ihr specifisches Gewicht ist 6,617; sie leitet die Elektricität. Bei Abschluss der Luft geglüht wird dieser Körper nicht zersetzt; an der Luft geglüht wird er zuerst stahlblau und oxydirt sich dann an der Oberfläche zu dreifach-wolframsaurem Salz. Durch Glühen in Chlorgas wird er zersetzt, wobei Wolframchlorid sublimirt, während Chlornatrium und Wolframoxyd haltende Wolframsäure zurückbleibt. Auch durch Schmelzen mit Schwefel wird das Doppelsalz zersetzt; es bildet sich Natrium-Wolframsulfid. Die Verbindung wird durch die Mineralsäuren selbst durch kochende Salpetersäure nicht zersetzt, nur Flusssäure löst sie; wässerige Alkalien wirken nicht darauf.

Wolframsaures Biwolframoxyd-Natron: $NaO . WO_3 + 2(WO_3 . WO_2)$. Scheibler erhielt diese Verbindung durch Elektrolyse des glühend geschmolzenen siebendrittel-sauren wolframsauren Natrons ($3 NaO . 7 WO_3$), wobei sich das Natron-Wolframoxydsalz an der Anode in kleinen prachtvoll dunkelblauen Würfeln und Platten abscheidet, während an der Kathode sich Sauerstoff entwickelt. Die Krystalle werden durch abwechselnde Behandlung mit verdünnter Natronlauge und Salzsäure gereinigt. Die Krystalle zeigen auf einzelnen Flächen Kupferreflex, dünnere Platten lassen unter dem Mikroskop das Licht mit blauer Farbe durch. Das specifische Gewicht ist 7,283 bei 17° C., sie leiten die Elektricität; wässerige Alkalien und Säuren zersetzen sie nicht; an der Luft erhitzt oxydiren die Krystalle sich auf der Oberfläche und schmelzen zum Theil (Scheibler). *Fe.*

Wolframphosphid, Wolframphosphoride

s. unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 297.

Wolframradicale, organische. Es ist nicht zu bezweifeln, dass Wolfram wie andere Metalle mit den Alkoholradicalen zusammengesetzte Radicale bilde. Diese sind aber noch kaum bekannt. Nach Riche [2]) wird Wolframmetall bei zehntägigem Erhitzen mit Jodäthyl in zugeschmolzenen Röhren auf 240°C. nicht merkbar angegriffen, es zeigen sich nur kleine Krystalle von Wolframoxyjodid.

Wird das Wolfram in gleicher Weise mit Jodmethyl behandelt, so geht beim Destilliren nach Jodmethyl eine zähe Flüssigkeit über, welche beim Schütteln mit warmem Aether-Alkohol ein Oel abscheidet, während die ätherische Lösung beim Verdampfen ein in farblosen Tafeln krystallisirendes Wolframmethyljodid giebt; nach Riche von der Zusammensetzung $= W(C_2H_3)_3 I$; nach Cahours [3]) $= W(C_2H_3)_2 I$. Diese

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIX, S. 221.

2) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 73; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 11; Jahresber. 1856, S. 373.

3) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXII, p. 290; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII, S. 70.

Krystalle schmelzen bei 110°C.; sie geben mit frisch gefälltem Silberoxyd ein weisses Pulver $W(C_2H_3)_3O$ nach Riche, oder $W(C_2H_3)_2O$ nach Cahours. Dieses Oxyd verbindet sich mit Säuren, die Salze sind aber unkrystallisirbar; sie entstehen auch aus der Jodverbindung durch Behandlung mit den betreffenden Silbersalzen; aus ihren zähflüssigen concentrirten Lösungen fällen Alkalien wieder das Oxyd. Das schwefelsaure Salz ist zerfliesslich, leicht löslich in Alkohol, aber nicht in Aether; es wird bei 200°C. zersetzt.

Das salpetersaure Salz ist eine äusserst zähe leicht zerfliessliche Masse. *Fe.*

Wolframsäure, Scheelsäure, Tungsteinsäure. Formel: WO_3 (nach Persoz WO_5). Diese Säure findet sich frei im Wolframocker, mit Kalk verbunden im Scheelit, mit Eisenoxydul und Manganoxydul verbunden im Wolframit, im Scheelbleierz mit Bleioxyd. Sie bildet sich leicht durch Oxydation von Wolframmetall und der niederen Wolframoxyde.

Die Wolframsäure wird gewöhnlich aus dem Tungstein häufiger aus dem Wolframmineral abgeschieden. Beim Digeriren von feingepulvertem Tungstein mit Salzsäure oder Salpetersäure und Auswaschen bleibt Wolframsäurehydrat zurück, welches beim Glühen Wolframsäure giebt. So kann auch feingepulvertem Wolframmetall durch wiederholte und längere Digestion mit starker Salzsäure das meiste Eisen und Mangan entzogen werden; man setzt zuletzt etwas Salpetersäure zu, um den Rückstand in gelbe Wolframsäure zu verwandeln; die Masse wird ausgewaschen, mit flüssigem Ammoniak digerirt, die Lösung abgedampft und das zurückbleibende saure Ammoniaksalz bei Zutritt von Luft erhitzt, wo die reine Säure in blassgelben Schuppen zurückbleibt.

Nach Berzelius wird 1 Thl. Wolframpulver mit 2 Thln. kohlensaurem Kali geschmolzen, die in Wasser gelöste Masse wird mit Salpetersäure gefällt, und der ausgewaschene Niederschlag mit Ammoniumpolysulfuret digerirt; aus dieser filtrirten Lösung fällt Säure Schwefelwolfram, welches beim Erhitzen an der Luft Wolframsäure giebt.

Wöhler versetzt die Lösung der Schmelze von 1 Thl. Wolframpulver und 2 Thln. kohlensaurem Kali mit Salmiak, glüht die abgedampfte Masse in einem Tiegel und behandelt den Rückstand mit Zink und Salzsäure, wo sich braunes Wolframoxyd bildet, das beim Glühen an der Luft reine Wolframsäure giebt.

Scheibler glüht 3 Thle. Wolframpulver mit 1 Thl. reiner Soda $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden; nimmt die breiige Masse noch heiss aus dem Tiegel, kocht sie mit Wasser aus, versetzt das Filtrat mit Salzsäure so lange sich der Niederschlag von Wolframsäure wieder löst, und bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, beim Erkalten krystallisirt saures Natronsalz ($3NaO . 7WO_3 + 16HO$), welches durch Umkrystallisiren leicht rein erhalten wird. Aus diesem Salz lässt sich dann durch Zersetzung mit Säuren und Erhitzen leicht Wolframsäure abscheiden.

Oder man schmilzt das Wolframpulver mit 2 Thln. Chlorcalcium 1 Stunde lang; beim Auswaschen der Schmelze mit Wasser bleibt wolframsaurer Kalk zurück; dieser wird durch Kochen mit Salzsäure zersetzt; man löst die zurückbleibende Wolframsäure in Ammoniak und

glüht das durch Abdampfen des Filtrats erhaltene Ammoniaksalz bei Zutritt der Luft.

Wird ein Gemenge von 10 Thln. Wolframpulver mit 17 Thln. wasserfreiem kohlensauren Natron und 3 Thln. salpetersaurem Natron anhaltend geschmolzen, so bleibt beim Lösen in heissem Wasser Eisenoxyd und Manganoxyd zurück; das Filtrat ist jedoch gewöhnlich durch Mangansäure grün gefärbt, und muss dann mit Alkohol zur Reduction und Abscheidung der Mangansäure versetzt werden; das farblose Filtrat wird in Salzsäure gegossen, und der weisse Niederschlag mit überschüssiger Salzsäure gekocht bis sich gelbes Wolframsäurehydrat abgeschieden hat, welches durch Glühen an der Luft in Wolframsäure verwandelt wird. Besser ist es, den weissen Niederschlag in wässerigem Ammoniak zu lösen, um Kieselsäure und Thonerde abzuscheiden, und das Filtrat abzudampfen und zu glühen.

Die Wolframsäure lässt sich aus ihren Lösungen auch als Quecksilberoxydulsalz abscheiden, welches beim Glühen dann Wolframsäure hinterlässt (s. Wolfram, Erkennung und Bestimmung, S. 750).

Die wasserfreie Wolframsäure ist ein citrongelbes bis schwefelgelbes Pulver, bald dunkler bald heller je nach der Darstellung; Nordenskjöld erhielt die Wolframsäure durch Schmelzen des Hydrats mit Borax im Porcellanofen in kleinen durchsichtigen Tafeln oder kurzen Prismen des rhombischen Systems. Debray[1]) erhielt sie durch starkes Glühen eines Gemenges von kohlensaurem und wolframsaurem Natron in einem Strom von Chlorwasserstoffgas in octaëdrischen theils kleinen gelblich durchscheinenden, theils grösseren schwarzen und undurchsichtigen Krystallen. Die Wolframsäure ist geschmacklos von 5,27 (Herapath), 6,12 (d'Elhujar), 7,14 (Karsten) specif. Gewicht; sie ist unlöslich in Wasser und Säuren, nur in concentrirter Salzsäure und in Flusssäure ist sie etwas löslich. Beim Erhitzen wird sie vorübergehend dunkler, bei sehr starkem Erhitzen wird sie grünlich; nach Bernoulli ist die grünliche Säure vollkommen identisch mit der gelben; sie schmilzt im Gebläsefeuer. Die Wolframsäure verflüchtigt sich auf Kohle vor dem Knallgasgebläse schnell; in einem bedeckten Platintiegel vor dem Knallgasgebläse 10 bis 20 Minuten erhitzt, bildet sie eine krystallinische Kruste, deren Oberfläche Krystalle zeigt, die durch Sublimation entstanden zu sein scheinen; an den Tiegelwandungen zeigt sich kein Sublimat. In Chlorwasserstoffgas verflüchtigt Wolframsäure sich mit Leichtigkeit in Glasröhren, und bildet ein Sublimat von blassgelben sternförmig vereinigten Nadeln (Schafarik).

Die Wolframsäure färbt sich am Licht grünlich, wahrscheinlich in Folge der reducirenden Wirkung von organischen Theilen der Luft. Bei sehr heftigem Glühen bei Abschluss der Luft geht die Wolframsäure unter Verlust von Sauerstoff in blaues Wolframoxyd über, das an der Luft geglüht wieder zu Wolframsäure wird. Die Säure wird ferner durch Glühen mit Kohle oder Wasserstoff nach der Dauer der Einwirkung zu Oxyd oder zu Metall reducirt, durch Glühen mit Kalium oder Natrium zu Metall; durch Erhitzen in trockenem Ammoniakgas wird sie zu Wolframnitretamidoxyd (s. S. 764), durch Erhitzen mit Schwefel zu blauem Wolframoxyd.

[1]) Compt. rend. T. LV, p. 287; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXV, S. 95.

Auf nassem Wege wird die Wolframsäure durch Zink und Salzsäure so wie durch Zinnchlorür oder durch Kochen mit organischen Körpern und Wasser reducirt zunächst zu blauem Oxyd, bei weiterer Einwirkung zum Theil zu braunem Wolframoxyd.

Die Wolframsäure löst sich in der Kälte langsam in verdünnten wässerigen reinen oder kohlensauren Alkalien, leichter bei Siedhitze in concentrirten Lösungen, wolframsaure Salze bildend (s. d. Art.). Beim Fällen der verdünnten Lösungen von wolframsaurem Alkali scheiden Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure weisses gelatinöses Wolframsäurehydrat ab: $2HO . WO_3$ (lufttrocken). Dasselbe Bihydrat bildet sich auch beim Zersetzen von Wolframchlorid oder Oxychlorid mit Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Temperatur; es ist nach dem Auswaschen und Trocknen glänzend, bald gelbgrau und durchsichtig bald schwarz und undurchsichtig; feingepulvert soll sich das Hydrat in 30 Thln. kochendem und 250 bis 300 Thln. kaltem Wasser lösen (Anthon[1]). Riche[2]).

Beim Fällen von heissen Lösungen der wolframsauren Salze mit Säuren bildet sich gelbes Wolframsäurehydrat $HO . WO_3$. Dasselbe wird beim Abdampfen der Lösung in Flusssäure krystallisirt erhalten.

Das Wolframsäurehydrat röthet Lackmus; es löst sich leicht in wässerigen Alkalien und in Ammoniak.

Die Wolframsäure geht auch mit Säuren Verbindungen ein, welche Verbindungen hauptsächlich durch Fällen von gelöstem wolframsauren Alkali mit Säuren erhalten werden (vergl. über diesen Niederschlag unter wolframsaure Salze S. 773). Sie bildet mit Kieselsäure eine Doppelsäure (s. Wolframkieselsäure S. 761). *Fe.*

Wolframsäure, natürliche, syn. **Wolframocher.**

Wolframsaure Salze, Scheelsaure Salze, Wolframate, Tungstate. Die Wolframsäure verbindet sich mit den Basen in sehr mannigfachen oft in sehr ungewöhnlichen Verhältnissen; die Salze sind vielfach untersucht, nach Berzelius besonders von Anthon, Margueritte, Laurent, Lotz, Riche und Scheibler, zuletzt von Marignac[3]). Die Resultate dieser Untersuchungen sind sehr wenig übereinstimmend, da die Salze in Bezug auf Zusammensetzung wie auf Eigenschaften je nach Darstellung sich sehr verschieden zeigen. Laurent[4]) fand sich besonders nach dem Verhalten der Ammoniaksalze veranlasst, fünf verschiedene theils isomere theils polymere Modificationen der Wolframsäure in diesen Salzen anzunehmen: 1. die gewöhnliche Wolframsäure: $RO . WO_3$[5]) (mit oder ohne Wasser). Die Salze dieser Säure sind unlöslich mit Ausnahme der Salze der Alkalien; ihre Lösungen in Salpetersäure getropft geben einen gelatinösen Niederschlag. Diese Säure bildet keine sauren Salze.

2. Parawolframsäure: $2RO . 4WO_3$ (mit oder ohne Wasser). Hierher gehören zum Theil die als doppelt-wolframsaure Salze be-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 6. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. L, p. 5. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXIX, p. 5. — [4]) Annal. d. chim. et de phys. [3.] T. XXI, p. 54; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 406. — [5]) R ist Metall in den Salzen oder Wasserstoff in den Hydraten.

zeichneten Salze; sie sind mit Ausnahme des Natronsalzes wenig löslich in Wasser; auf Zusatz von verdünnter Salpetersäure lösen sie sich in der Wärme, beim Stehen scheidet sich ein Theil der Wolframsäure wieder ab.

3. Metawolframsäure: $RO . 3 WO_3$ (mit oder ohne Wasser). Das Ammoniaksalz dieser Säure entsteht durch längeres Kochen von gelöstem parawolframsauren Ammoniak mit Wasser. Das Salz ist sehr löslich und wird durch Salzsäure nicht gefällt.

4. Isowolframsäure: $RO . 2 WO_3$ (mit oder ohne Wasser). Das Ammoniaksalz dieser Säure bildet sich beim Kochen von metawolframsaurem Ammoniak mit wässerigem Ammoniak; stärkere Säuren scheiden aus diesem Salz Isowolframsäure ab, die mit Ammoniak wieder isowolframsaures Salz bildet.

5. Polywolframsäure: $3 RO . 6 WO_3$. Die aus Wolframerz dargestellte gelbe Wolframsäure giebt mit Ammoniak behandelt eine Lösung, welche beim langsamen Verdampfen parawolframsaures und isowolframsaures Ammoniak abscheidet, während in der braunen Mutterlauge ein leicht lösliches Salz bleibt, welches mit kochender concentrirter Salzsäure zersetzt weisse Polywolframsäure giebt, die beim Kochen nicht gelb wird und mit Ammoniak ein leicht lösliches beim Abdampfen gummiartig werdendes Salz giebt.

Auch die späteren Untersuchungen der wolframsauren Salze sprechen für die Existenz verschiedener Wolframsäuren, wenn es auch nicht nöthig erscheint, so viele Modificationen derselben anzunehmen wie Laurent. Man nimmt jetzt in den Salzen zwei verschiedene Säuren an.

1. Die Salze der gewöhnlichen Wolframsäure d. i. der in Wasser unlöslichen Modification;

2. die Salze der Metawolframsäure d. i. der in Wasser löslichen Wolframsäure.

Wolframsaure Salze.

Die gewöhnliche Wolframsäure bildet mit den Basen neutrale und saure wolframsaure Salze; die neutralen Salze sind $MO . WO_3$ ($2 MO . WO_5$ nach Persoz); die sauren Salze sind zum Theil zweifach-saure $MO . 2 WO_3$, zuweilen dreifach- und vierfach-saure $MO . 3 WO_3$ und $MO . 4 WO_3$; nicht selten treten aber auch weniger einfache Verhältnisse auf, wie $2 MO . 5 WO_3$. Nach Scheibler sind allgemein die sauren Salze $3 MO . 7 WO_3 + 4 HO$; das sind Doppelverbindungen von anderthalb-sauren und vierfach-sauren Salzen, entweder: $2 MO . 3 WO_3 + MO . 4 WO_3$, oder vielleicht von zweifach- und dreifach-saurem Salz $2 (MO . 2 WO_3) + MO . 3 WO_3$ (nach Persoz $2 MO . 2 HO . 3 WO_5$ [1]). Laurent hatte besonders complicirte Formeln aufgestellt, die aber durch spätere Untersuchungen auf einfachere Verhältnisse zurückgeführt sind; die empirische Formel der sauren Salze ist nach ihm im Allgemeinen $5 MO + 12 WO_3 + x HO$; nach Marignac passt diese Formel zu den Analysen besser als die von Scheibler: $3 MO . 7 WO_3 + x HO$.

Von den gewöhnlichen wolframsauren Salzen sind nur die Verbin-

[1]) Nach Persoz sind diese Salze parawolframsaure Salze, oder Doppelsalze von neutralen metawolframsauren und sauren wolframsauren Salzen der Formel: $MO . HO\ W_2O_{10} + MO . HO . WO_5 + 10 HO$.

dungen mit den Alkalien und mit Magnesia in Wasser löslich, aber schwer löslich; sie können auf nassem Wege durch Lösen der Säure in reinen oder kohlensauren Alkalien besonders in der Siedhitze erhalten werden. Sie bilden sich auch leicht beim Schmelzen von Wolframsäure mit den Hydraten oder mit den Corbonaten der Alkalien, oder mit den Bisulfaten; die löslichen Wolframate schmecken bitter metallisch und bringen eine unangenehme Empfindung im Halse hervor. Die in Wasser unlöslichen wolframsauren Salze werden auf trockenem Wege durch Glühen der Säure mit den betreffenden Basen oder deren kohlensauren Salzen oder auf nassem Wege durch doppelte Zersetzung erhalten. Auf trockenem Wege lassen sich unlösliche wolframsaure Salze auch durch Schmelzen von wolframsauren Alkalien mit den betreffenden Metallchloriden Chlorcalcium u. s. w. darstellen; man erhält sie nach dem Ausziehen mit Wasser krystallisirt (Manross [1]). Grössere Krystalle werden erhalten, wenn man dem schmelzenden Gemenge noch Kochsalz zusetzt (Geuther und Forsberg [2]). Schultze [3]).

Die in Wasser unlöslichen wolframsauren Salze sind auch in verdünnten Säuren meistens unlöslich; durch concentrirte Säuren werden sie in der Wärme zersetzt unter Abscheidung von Wolframsäure (Unterschied von Metawolframsäure-Salzen), nur bei Anwendung von Phosphorsäure löst sich die Wolframsäure in einem Ueberschusse derselben. In der Kälte zersetzen die concentrirteren Säuren die wolframsauren Salze unvollständig, besonders weil sich dabei etwas lösliche Wolframsäure bildet (s. unten). Die gelösten wolframsauren Alkalien werden durch Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure zersetzt, indem der grösste Theil der Wolframsäure sich als weisses oder gelbes Hydrat abscheidet, ohne sich in einem Ueberschuss der Säure (mit Ausnahme der Phosphorsäure) zu lösen, er löst sich aber in einer grossen Menge Wasser. Der aus kalten Lösungen erhaltene Niederschlag ist häufig weiss, er wird allmälig in der Kälte leichter beim Erhitzen gelb. Es sind abweichende Behauptungen über die Zusammensetzung dieses weissen Niederschlags aufgestellt; Scheele hielt ihn für reine Wolframsäure, was jedenfalls nicht richtig ist; nach Anthon und Riche ist er ein Bihydrat 2 HO . WO_3; nach Anderen enthält er basisches Wolframsäuresalz was auch Marignac anführt, oder ist als Verbindung von Wolframsäure mit der fällenden Säure anzusehen. Ob der Niederschlag noch Alkali oder Säure enthält, wird von der relativen Menge der zum Fällen verwendeten Säure, von Verdünnung und vielleicht auch von der Temperatur abhängen.

Die unlöslichen wolframsauren Salze, deren Basen in kohlensaurem Alkali nicht löslich sind, werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali zersetzt.

Die wolframsauren Alkalien werden durch Kalkwasser, sowie durch Baryt- Strontian- und Kalksalze, durch Thonerdesalze, durch Zink- Blei- und Quecksilberoxydsalze weiss gefällt; salpetersaures Quecksilberoxydul giebt einen gelblichweissen, Kobaltchlorür einen pfirsichblüthrothen, salpetersaures Kupferoxyd einen bläulichweissen Niederschlag. Zinnchlorür fällt die Alkalisalze gelblich; der Niederschlag wird mit Salzsäure oder Schwefelsäure erwärmt blau durch Bildung von blauem

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 243; Bd. LXXXII, S. 356 u. 357. — [2]) Ebendas. Bd. CXX, S. 268; Chem. Centralbl. 1862, S. 430. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 56.

Wolframoxyd. Wird ein wolframsaures Salz mit überschüssiger Säure (nicht Salpetersäure) versetzt und dann, gleichgültig ob ein Niederschlag entstanden ist oder nicht, mit metallischem Zink in Berührung gebracht, so entsteht durch Reduction die blaue Färbung des blauen Oxyds, besonders schön bei Anwendung von Phosphorsäure (Rose).

Ferrocyankalium bringt in gelösten wolframsauren Alkalien nach Zusatz von Salzsäure einen braunen flockigen Niederschlag hervor, der in reinem säurefreien Wasser löslich ist (Unterschied von metawolframsauren Salzen).

Weder Schwefelwasserstoff noch Schwefelammonium fällen die gelösten wolframsauren Alkalien; werden diese Salzlösungen mit Schwefelammonium gemischt, so entsteht auf Zusatz von Säure ein hellbräunlicher Niederschlag von Schwefelwolfram. Die durch eine Säure gefällte Wolframsäure löst sich in Schwefelammonium, auf Zusatz von Säuren fällt Schwefelwolfram nieder.

Gelöstes wolframsaures Alkali wird durch Galläpfelaufguss nicht verändert, auf Zusatz von wenig Säure entsteht aber dann ein dicker chokoladenbrauner Niederschlag. Auch die aus wolframsauren Alkalien durch Säuren gefällte Wolframsäure wird durch Galläpfeltinctur braun.

Wolframsaures Alkali giebt mit Salmiak bei Luftabschluss geglüht wolframsaures Wolframoxyd-Alkali neben einem schwarzen Körper, der wahrscheinlich Wolframnitretamidoxyd (s. S. 765) ist.

Die wolframsauren Salze geben, sofern die Base nicht verändernd einwirkt, mit wenig Soda vor dem Löthrohr metallisches Wolfram; mit Ueberschuss von Soda geschmolzen geben sie hier das goldgelbe wolframsaure Wolframoxyd-Natron. Die Phosphorsalzperle wird durch Wolframsäure in der inneren Flamme blau gefärbt; bei der Oxydation verschwindet die Farbe, kommt aber beim Erhitzen mit Zinn leicht wieder hervor; bei Gegenwart von Eisen ist die Perle blutroth.

Man hat vorgeschlagen, die wolframsauren Alkalien statt Zinnsalz als Beizen besonders auf Seide und Wolle zu verwenden.

Wolframsaures Aethyloxyd konnte durch Einwirkung von Jodäthyl auf wolframsaures Silber nicht erhalten werden.

Wolframsaures Ammoniumoxyd. 1. Neutrales Salz bildet sich beim Digeriren von Wolframsäure mit wässerigem Ammoniak; beim Abdampfen der Lösung geht Ammoniak fort und es bildet sich saures Salz.

2. Anderthalbsaures Salz: $2\,NH_4O \,.\, 3\,WO_3 + HO$. Beim Verdampfen einer sehr concentrirten neutralen Lösung von Wolframsäure in Ammoniak krystallisirt zuweilen anderthalbsaures Salz in warzenförmigen Krystallen, die an der Luft Ammoniak verlieren, wobei dann das folgende Salz zurückbleibt; dasselbe Salz bleibt auch in geringer Menge zurück, wenn man es in wässerigen Ammoniak, reichlicher wenn man es in Wasser löst (Marignac).

3. Siebendrittel-saures Salz: $3\,NH_4O \,.\, 7\,WO_3$, wahrscheinlich $2\,(NH_4O \,.\, 2\,WO_3) + NH_4O \,.\, 3\,WO_3$. Das krystallisirte Salz enthält, wenn es aus kalter Lösung sich bildete, 6 HO (Lotz. Scheibler). Dieses Salz ward früher für doppelt-saures Salz angesehen. Laurent gab ihm die Formel $5\,NH_4O \,.\, 12\,WO_3 + 10\,HO$; nach Marignac ist es $5\,NH_4O \,.\, 12\,WO_3 + HO$. Es wird durch langsames Verdunsten einer Lösung von Wolframsäure in Ammoniak erhalten.

Das Salz ist dimorph (Laurent. Marignac), bildet glasglänzende rhombische Tafeln, oder Prismen mit vierflächiger Zuspitzung auf die Kanten der Prismen aufgesetzt; es hat einen beissenden bittern Geschmack und röthet schwach Lackmus. Das Salz löst sich in 26 bis 28 Thln. kaltem Wasser, auch in Ammoniakflüssigkeit löst es sich nicht leicht; in Weingeist ist es unlöslich. Die Lösung des Salzes giebt mit Salpetersäure einen weissen Niederschlag, der langsam beim längern Stehen in der Kälte sogleich beim Kochen gelb wird. Auf 100° C. erwärmt verliert das Salz 7 Aeq. Wasser. Beim Erhitzen wird das Salz zersetzt; bei Abschluss der Luft geglüht hinterlässt es blaues Wolframoxyd, bei Zutritt der Luft geglüht aber reine Wolframsäure, die hier in Form der Krystalle des Salzes zurückbleibt.

Wird die Auflösung des Salzes in der Wärme verdampft, so krystallisirt ein wasserärmeres saures Salz $3\,NH_4O\,.\,7\,WO_3 + 3\,HO$ (nach Laurent $5\,NH_4O\,.\,12\,WO_3 + 4\,HO$; $5\,NH_4O\,.\,12\,WO_3 + 5\,HO$ nach Marignac) in kleinen glasglänzenden Krystallen (schiefen rhombischen gestreiften Säulen nach Marignac), die bei 160° C. 2 Aeq. Wasser verlieren, beim Lösen in Wasser und langsamem Verdunsten aber wieder das vorige Salz geben.

4. Vierfach-saures Salz: $NH_4O\,.\,4\,WO_3$. Dieses Salz entsteht nach Riche immer beim Verdunsten von gelöstem wolframsauren Ammoniak, und zwar bildet sich bei gewöhnlicher Temperatur ein Salz $NH_4O\,.\,3\,HO\,.\,4\,WO_3 + 3$ aq. in glänzenden Blättchen, bei 40° bis 50° C. aber das Salz $NH_4O\,.\,3\,HO\,.\,4\,WO_3 + 2$ aq. in Nadeln; von diesem Salz lösen 100 Thle. Wasser in der Kälte 3 Thle., bei Siedhitze 10,4 Theile.

Ein anderes vierfach-wolframsaures Salz $NH_4O\,.\,3\,HO\,.\,4\,WO_3$ + aq. soll bei Einwirkung von heissem Wasser oder wässerigem Ammoniak auf metawolframsaures Ammon entstehen.

Nach Angaben von Wöhler und Anthon bildet sich beim Kochen von wolframsaurem Kali oder Natron mit Salmiak saures wolframsaures Ammoniak, indem Ammoniak fortgeht. Nach Laurent, Lotz u. A. entsteht hierbei aber ein Doppelsalz von wolframsaurem Natron-Ammoniak (s. unten).

5. Zwei-einhalbfach-saures Salz: $2\,NH_4O\,.\,5\,WO_3 + 5\,HO$. Krystallisirt beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung des siebendrittel-sauren Salzes in Wasser. Es krystallisirt in rhombischen Octaëdern, die sich in 26 bis 29 Thln. Wasser lösen. Beim Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser bilden sich zuweilen dünne perlmutterglänzende Krystallnadeln eines Salzes $3\,NH_4O\,.\,8\,WO_3 + 8\,HO$ (Marignac). Nach Persoz ist dieses Salz $2\,NH_4O\,.\,3\,WO_5 + 5\,HO$.

Wolframsaurer Baryt. 1. Neutrales Salz, $BaO\,.\,WO_3$, wird wasserfrei durch doppelte Zersetzung von neutralen Salzen erhalten; es ist ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser; es wird durch stärkere Säuren so wie durch kohlensaure Alkalien auf nassem wie auf trockenem Wege zersetzt. Nach Scheibler ist der aus wolframsaurem Natron mit Chlorbarium erhaltene Niederschlag immer ein Gemenge verschiedener Salze. Um reinen wolframsauren Baryt zu erhalten, zersetzt Scheibler metawolframsauren Baryt durch Erhitzen mit Barythydrat, wo sich wolframsaurer Baryt abscheidet. Oder er versetzt eine mässig verdünnte kochendheisse Lösung von siebendrittel-wolframsaurem Natron tropfenweise mit Barytwasser, so lange der Nieder-

schlag wieder verschwindet; beim Erkalten scheidet sich jetzt ein Doppelsalz (siehe unten) aus. Die erkaltete Mutterlauge giebt mit überschüssigem Barytwasser einen weissen voluminösen Niederschlag, der bald aber dicht und krystallinisch wird, und dann spiessförmige aus aneinander gereihten Octaëdern bestehende Krystalle von reinem wolframsauren Baryt bildet. Dieses Salz ist wie das aus metawolframsaurem Baryt erhaltene $2(BaO . WO_3) + HO$.

Das wasserfreie Salz bildet sich auch auf trockenem Wege beim Zusammenschmelzen von 2 Thln. wolframsaurem Natron, 7 Thln. Chlorbarium und 4 Thln. Kochsalz. Es bildet so dargestellt grosse farblose Octaëder, die erst beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt werden; sie scheinen isomorph mit dem Kalksalz (Geuther und Forsberg).

2. Saures Salz. Beim Fällen von saurem Natronsalz mit Chlorbarium bildet sich nach Anthon doppelt-saures Salz $BaO . 2WO_3 + 5HO$; nach Lotz siebendrittel-saures Salz $3BaO . 7WO_3 + 8HO$. Es ist ein weisses in Wasser unlösliches Salz, es wird beim Glühen wasserfrei und gelblich.

Wolframsaures Baryt-Natron, $2BaO . NaO . 7WO_3 + 14HO$, Scheibler, oder $2BaO . 3NaO . 12WO_3 + 24HO$ (Marignac), scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung von saurem wolframsauren Natron nach Zusatz von Barytwasser (s. oben) nach dem Erkalten in dünnen geschobenen Tafeln ab (Scheibler).

Wolframsaures Bleioxyd. 1. Neutrales Salz: $PbO . WO_3$. Das Scheelbleierz ist das seltene natürliche wolframsaure Bleioxyd. Es wird künstlich durch Fällen aus neutralem wolframsaurem Natron als weisses Pulver erhalten. Beim Schmelzen von wolframsauren Natron mit der 4,7fachen Menge Chlorblei in verschlossenen Tiegeln bildet sich eine dunkelgrüne Masse, in deren Höhlungen sich das neutrale Bleisalz in farblosen glänzenden Krystallen findet (Manross[1]).

2. Saures Salz, $3PbO . 7WO_3 + 10HO$, bildet sich beim Fällen eines Bleisalzes mit saurem wolframsauren Ammon; es ist ein weisser flockiger später pulveriger Niederschlag, der in Wasser und wässeriger Salpetersäure in gelöstem salpetersauren Blei oder wolframsaurem Ammoniak unlöslich ist, sich aber in Aetznatron löst. Bei 100°C. verliert das Salz 7 Aeq. Wasser.

Wolframsaures Chromoxyd. 1. Neutrales Salz, $Cr_2O_3 . 3WO_3 + 13HO$, wird durch Fällen der neutralen wolframsauren Alkalien mit Chromoxydsalz als ein hellgrüner leicht in Säuren löslicher Niederschlag erhalten, der beim Glühen gelblich grau wird.

2. Saures Salz, $Cr_2O_3 . 7WO_3 + 9HO$, durch Fällen des sauren Ammoniaksalzes mit Chromchlorid erhalten, ist es ein pulveriger hellgraugrüner Niederschlag, der nach dem Glühen grünlich strohgelb wird (Lotz).

Wolframsaures Eisenoxyd wird durch Fällen von Eisenchloridlösung mit saurem wolframsauren Ammoniak als isabellfarbenes Pulver erhalten, das sich in wolframsaurem Ammoniak beim Kochen, in Eisenchlorid schon in der Kälte löst.

Wenn eine Lösung von metawolframsaurem Eisenoxyd mit Ammoniak versetzt wird, so fällt braunrothes wolframsaures Eisenoxyd

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 357.

nieder, die Lösung enthält dann ein Doppelsalz von wolframsaurem Eisenoxyd-Ammoniak. Dasselbe Salz scheint sich beim Behandeln von roher Wolframsäure (aus Wolframerz mit Königswasser) mit Ammoniak und auch in der Mutterlauge zu bilden, in welcher Laurent eine eigenthümliche Eisenwolframsäure annahm (Scheibler). Ein Doppelsalz $Fe_2O_3 . 5NH_4O . 5WO_3 + 5HO$ erhielt Borck, als er unreine Wolframsäure aus Wolframmineral von Schlackenwalde in Ammoniak gelöst verdampfte; es scheidet sich ein brauner ölartiger Körper ab, der zu einer harzartigen spröden Masse eintrocknet, in Alkohol und kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser aber löslich ist.

Wolframsaures Eisenoxydul wird durch Fällen von Eisenvitriol mit saurem Ammoniaksalz als brauner Niederschlag erhalten, der bei Luftabschluss erhitzt dunkler wird. Auf trockenem Wege wird das Salz durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natron mit 2 Thln. Kochsalz und Auskochen mit Wasser erhalten. Es bildet dicke dunkelschwarze stark glänzende undurchsichtige Krystalle von der Form des natürlichen Wolfram; sie sind nicht magnetisch, ihr Pulver ist dunkelviolettbraun von 7,1 specif. Gewicht (Geuther und Forsberg). Durch Glühen eines Gemenges von Wolframsäure mit Eisenoxyd in einem Strom von Chlorwasserstoffgas erhält man Krystalle von wolframsaurem Eisenoxydul $FeO . WO_3$ (neben solchen von Magneteisen und Wolframsäure), die ganz gleich mit denen des natürlichen Wolframminerals sind (Debray).

Wolframsaures Eisenoxydul mit zinnsaurem und kieselsaurem Eisenoxydul. Rammelsberg[1]) untersuchte ein krystallisirtes Hüttenproduct, welches kleine glänzende Krystalle bildete, von 4,524 specif. Gewicht; sie wurden durch kochende Kalilauge oder Salpetersäure nicht angegriffen, beim Schmelzen mit Kalihydrat oder heissem Königswasser aber zersetzt. Rammelsberg nimmt an, dass die Krystalle drei isomorphe Salze enthalten: $FeO . WO_3$; $2FeO . 3SnO_2$ und $2FeO.3SiO_2$. Die Zusammensetzung entspricht der Formel: $4(RO.WO_3) + 3(2RO.3SO_2)$. Das R der Base ist Eisen zum Theil durch Mangan ersetzt; das S der Säure ist Zinn und Silicium.

Wolframsaures Kadmiumoxyd wird durch Zusammenschmelzen von 4 Thln. wolframsaurem Natron mit 11 Thln. Kadmiumchlorid und 16 Thln. Kochsalz in farblosen wenig gut ausgebildeten Krystallen erhalten, wahrscheinlich isomorph mit dem Kalksalz (Geuther und Forsberg),

Wolframsaures Kadmiumoxyd-Ammoniumoxyd, $12CdO . 3NH_4O . 35WO_3 + 35HO$ oder $4(3CdO . 7WO_3) + 3NH_4O . 7WO_3 + 35HO$, wird durch Fällen von saurem wolframsauren Ammoniak mit schwefelsaurem Kadmium als ein weisser voluminöser Niederschlag erhalten (Lotz).

Wolframsaures Kali. 1. Wasserhaltendes neutrales Salz: a) $KO.WO_3 + 5HO$. Zur Darstellung dieses Salzes schmilzt man 1 Thl. kohlensaures Kali in einem eisernen Tiegel, und trägt nach und nach gepulvertes Wolframmineral (etwa 1 Thl.) in die schmelzende Masse, so lange noch Aufbrausen erfolgt; das Erhitzen wird noch einige Zeit fortgesetzt, die erkaltete gepulverte Schmelze mit Wasser ausgekocht, das Filtrat zur Trockne verdampft und der Rückstand mit dem gleichen Gewicht lauem Wasser behandelt, wobei das saure Salz zurückbleibt; beim

[1]) Poggend. Annal. Bd. CXX, S. 54; Chem. Centralbl. 1864. S. 263.

Verdampfen des Filtrats krystallisirt dann das neutrale Salz. Die gleiche Verbindung wird durch Auflösen von Wolframsäure oder seinem Hydrat in wässerigem ätzenden oder kohlensaurem Kali erhalten. Das Salz krystallisirt in farblosen sechsseitigen Prismen, es schmeckt bitterlich herbe und reagirt stark alkalisch; es wird an der Luft feucht und löst sich in 1 Thl. kaltem oder $^1/_2$ Thl. kochendem Wasser, wobei sich leicht saures Salz ungelöst abscheidet; Alkohol löst es nicht. Die Lösung des Salzes wird nach der Concentration durch Säuren weiss oder gelb gefällt. Das wasserfreie Salz schmilzt nahe der Rothglühhitze und erstarrt beim Erkalten krystallinisch.

b) $KO.WO_3 + 2HO$, bildet sich beim Abdampfen über Schwefelsäure bei höchstens 10° C.; es krystallisirt in grossen glänzenden schiefen rhombischen Säulen oder Tafeln, die bei trockener Luft bald verwittern, bei feuchter Luft schnell zerfliessen (Marignac).

c) $KO.WO_3 + HO$, bildet sich beim allmäligen Eintragen von 45 Thln. Wolframsäure in eine concentrirte auf 60° bis 80° C. erhitzte Lösung von kohlensaurem Kali und krystallisirt beim Erkalten der heiss filtrirten Lösung in nadelförmigen zuweilen verwachsenen Krystallen, die durch Umkrystallisiren aus concentrirter Lösung rein erhalten werden. Das reine Salz wird an der Luft nicht feucht, es löst sich leicht und unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung in Wasser; es ist unlöslich in Weingeist; wird die wässerige Lösung des Salzes mit Alkohol übergossen, so krystallisirt das Salz an der Berührungsfläche.

2. Wasserfreies neutrales Salz: $KO.WO_3$. Es krystallisirt aus einer heiss gesättigten Lösung beim Erkalten oder beim Abdampfen in der Wärme; es krystallisirt in dünnen nadelförmigen hexagonalen Krystallen, die sehr zähflüssig sind, und leicht in Wasser löslich; beim Erhitzen bleibt das Salz durchsichtig, decrepitirt unter Verlust von etwa $^1/_3$ Proc. Wasser; es schmilzt bei Rothglühhitze vollständig (Marignac).

3. Saures Salz, $KO.2WO_3 + 2HO$ nach Anthon und Riche; $3KO.7WO_3 + 6HO$ nach Lotz und Scheibler, wonach es also doppelt- und dreifach-saures Salz $2(KO.2WO_3) + KO.3WO_3$, oder anderthalb- und vierfachsaures Salz enthält, $2KO.3WO_3 + KO.4WO_3$. Nach Laurent und Marignac ist es $5KO.12WO_3 + 11HO$. Wenn man zu schmelzendem neutralen wolframsauren Kali noch 1 Aeq. Wolframsäure setzt, so enthält die erkaltete geschmolzenem Salpeter gleichende Masse das doppelt-saure Salz. Wird das gepulverte Salz mit wenig Wasser ausgekocht, oder sättigt man eine kochende Lösung des neutralen Salzes mit Wolframsäurehydrat, so scheidet sich beim Erkalten ein glänzendes Krystallpulver ab aus irisirenden mikroskopischen rhombischen Tafeln bestehend (während in der Mutterlauge metawolframsaures Salz bleibt). Es bildet sich auch jedes Mal, wenn eine Lösung des neutralen Salzes mit irgend einer Säure versetzt wird. Das saure Salz schmeckt ähnlich wie das neutrale Salz, reagirt sauer, ist luftbeständig, löst sich in 100 Thln. kaltem oder $8^1/_2$ Thln. kochendem Wasser, nach Riche in 46 Thln. kaltem und 15 Thln. kochendem Wasser, nach Marignac löst es sich beim Schütteln in 71 Thln. Wasser von 20°C.; wenn man aber eine gesättigte Lösung so darstellt, dass man überschüssiges Salz mehrere Tage lang mit dem Wasser kocht, so erhält die erkaltete Lösung 1 Thl. Salz nach 1 Tage in 5,6 Thln. Wasser gelöst, nach 26 Tagen in 11,9 Thln. Wasser und nach 153 Tagen in 15,6 Thln. Wasser gelöst; diese Löslichkeit war dann 6 Mo-

nate später noch unverändert. Beim Eintragen in kochendes Wasser verursacht das Salz leicht ein explosionsartiges Stossen, bei dem die Flüssigkeit fusshoch empor geschleudert wird; man soll daher das Wasser zuerst kochend machen und dann das fein gepulverte Salz in kleinen Portionen eintragen, so dass es sich schnell löst; da es in kaltem Wasser wenig löslich ist und leicht krystallisirt, so kann es leicht rein dargestellt werden. Es ist unlöslich in Alkohol; die Lösung wird durch Säure zersetzt. Das Salz wird beim Erhitzen unter Wasserverlust gelblich, es schmilzt etwas schwerer als das Natronsalz vor dem Glühen zu einer gelblichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer bläulichen oder grünlichen Masse erstarrt (Anthon).

Beim Schmelzen von Kalihydrat oder kohlensaurem Kali mit überschüssiger Wolframsäure entsteht eine bleigraue krystallinische Masse, aus welcher Wasser doppelt-saures Salz löst (Anthon).

Wolframsaurer Kalk. Neutrales Salz, $CaO . WO_3$, findet sich natürlich als Scheelit oder Tungstein. Wird wasserfreies neutrales wolframsaures Natron mit überschüssigem reinen Chlorcalcium bei mässiger Glühhitze geschmolzen und die Masse nach dem langsamen Erkalten mit Wasser ausgekocht, so bleibt das Kalksalz in Krystallen zurück, die mehr oder weniger gross sind (Manross[1]). Das Salz wird auch in Octaëdern krystallisirt erhalten, wenn man ein Gemenge von wolframsaurem Kalk mit Kalk in einem Strom von Chlorwasserstoff erhitzt (Debray[2]).

Die gleiche Verbindung wird auch durch Fällen von neutralem wolframsauren Alkali mit Chlorcalcium als weisses Pulver erhalten. Das Salz ist in reinem wie in angesäuertem Wasser unlöslich; es wird durch Erhitzen mit starker Salzsäure oder Salpetersäure zersetzt unter Abscheidung der Wolframsäure. Kochende Kalilauge entzieht dem Salz Wolframsäure.

Wolframsaures Kobaltoxydul: $CoO . WO_3$. Das Salz wird beim Schmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natron, 2 Thln. Kobaltchlorür und 2 Thln. Kochsalz in blaugrünlich durchscheinenden rhombischen Krystallen erhalten (Schultze).

Wolramsaures Kupferoxyd. Die durch Zusammenschmelzen von 2 Thln. wolframsaurem Natron mit 3 Thln. Kupferchlorid und 4 Thln. Kochsalz entstandene Mischung hinterlässt beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure weisse durchscheinende tetragonale Pyramiden, auf welchen gelbbraune Krystalle aufgewachsen sind (Schultze).

Wolframsaures Lithion. 1. Neutrales Salz wird aus Wolframsäure und kohlensaurem Lithion auf trockenem oder auf nassem Wege dargestellt. Es krystallisirt aus der wässerigen Lösung in süss und bitterlich herbe schmeckenden schiefen rhomboidischen Säulen (C. Gmelin) oder in Octaëdern (Anthon); es ist leicht in Wasser löslich und reagirt alkalisch.

2. Saures Salz, $3 LiO . 7 WO_3 + 19 HO$ (Scheibler), wird wie das entsprechende Natronsalz dargestellt, wobei ein Ueberschuss von Wolframsäurehydrat zu vermeiden ist, weil sich sonst metawolframsaures Salz bildet. Es krystallisirt leicht in grossen monoklinometrischen luftbeständigen Tafeln und Prismen, es löst sich etwas weniger leicht

1) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 243.
2) Ebendas. Bd. CXXV, S. 97.

in Wasser als das neutrale Salz. Es schmilzt schwierig und erst bei hoher Hitze; beim Erkalten erstarrt es zu einer porcellanartigen Masse.

Wolframsaure Magnesia. Die gelösten Magnesiasalze werden durch neutrale wolframsaure Alkalien nicht gefällt. Kocht man kohlensaure Magnesia und Wolframsäure mit Wasser, so giebt die Flüssigkeit beim Verdunsten kleine glänzende luftbeständige Schuppen, die bitterlich herbe schmecken und in Wasser leicht löslich sind (Anthon).

Das neutrale Salz $MgO . WO_3$ wird durch Schmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natron, 2 Thln. Chlormagnesium und 2 Thln. Kochsalz beim Auskochen in farblosen octaëdrischen und säulenförmigen Krystallen erhalten, die durch concentrirte Salpetersäure in der Hitze allmälig zersetzt werden; das Salz ist isomorph mit dem Kalksalz (Geuther und Forsberg).

Wolframsaures Magnesia-Ammoniumoxyd: 1. $2 MgO . NH_4O . 7 WO_3 + 10 HO$ oder $2 (MgO . 2 WO_3) + NH_4O . 3 WO_3 + 10 HO$. Dieses Doppelsalz scheidet sich aus einem Gemisch heisser concentrirter Lösungen der beiden Salze nach einiger Zeit in kleinen perlglänzenden Krystallen ab (Lotz).

2. $3 MgO . 2 NH_4O . 12 WO_3 + 24 HO$ wird beim Versetzen einer kochenden Lösung von saurem Ammoniaksalz mit schwefelsaurer Magnesia erhalten, es scheidet sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver ab.

Wolframsaures Manganoxydul. Die Manganoxydulsalze werden durch neutrales oder saures wolframsaures Ammoniak weiss oder gelblichweiss gefällt.

Das neutrale Salz $MnO . WO_3$ wird durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natron mit 2 Thln. Chlormangan und 2 Thln. Kochsalz in dicken hellgranatbraunen stark glänzenden Krystallen des orthorhombischen Systems von 6,7 specif. Gewicht erhalten. Ausser diesen Krystallen finden sich gelbe Krystallnadeln, welche aber die gleiche Zusammensetzung haben wie die ersteren (Geuther und Forsberg).

Ein saures Salz, $3 MnO . 7 WO_3 + 11 HO$, ist ein schleimiger und gelblicher Niederschlag; es verliert bei 100° C. nur 3 Aeq. Wasser (Lotz).

Wolframsaures Manganoxydul-Eisenoxydul. Der natürliche Wolfram ist ein Doppelsalz von wolframsaurem Manganoxydul mit wolframsaurem Eisenoxydul, oder vielleicht $MO . WO_3$, wo MO dann $\left.\begin{matrix}Mn\\Fe\end{matrix}\right\} O$ ist. Als Doppelsalz das Mineral betrachtend kann man nach verschiedenen Verbindungsverhältnissen Varietäten unterscheiden, namentlich $3 (MnO . WO_3) + 2 (FeO . WO_3)$ oder $MnO . WO_3 + 4 (FeO . WO_3)$ (vergl. Wolframit S. 760).

Manross [1]) stellte künstliche Krystalle von wolframsaurem Mangan-Eisenoxydul dar, indem er gepulvertes Mineral mit hinreichend Kochsalz bei hoher Temperatur schmolz; das Salz bildet blätterige Krystalle.

Geuther und Forsberg stellten auf trockenem Wege verschiedene solche Doppelsalze dar.

a. $7 (MnO . WO_3) + FeO . WO_3$. Aus 4 Thln. wolframsaurem

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXII, S. 356.

Natron, 7 Chlormangan, 1 Eisenchlorür und 8 Kochsalz. Braune bis schwarze Krystalle, die ein hellbraunes Pulver geben.

b. $2 (MnO . WO_3) + FeO . WO_3$. Aus 2 Thln. wolframsaurem Natron, 7 Chlormangan, 1 Eisenchlorür und 8 Kochsalz. Schwarze Krystalle, ein cacaobraunes Pulver gebend.

c. $2 (MnO . WO_3) + 3 (FeO . WO_3)$. Aus 1 Thl. wolframsaurem Natron, 1 Chlormangan, 1 Eisenchlorür und 2 Kochsalz. Grosse dunkle an den Kanten bräunlich durchscheinende Krystalle, zuweilen Zwillinge bildend; von 7,0 specif. Gewicht. Das Pulver ist violettbraun.

d. $MnO . WO_3 + (FeO . WO_3)$. Aus 5 Thln. wolframsaurem Natron, 1 Manganchlorür, 1 Eisenchlorür und 6 Kochsalz werden nach dem Schmelzen blätterige Krystalle vom Ansehen des Eisenochers erhalten, die beim Umschmelzen mit gleichen Theilen Mangan- und Eisenchlorür grössere kurze schwarze Krystalle geben. Diese Krystalle haben nahe die Zusammensetzung eines Wolframits von Cumberland nach Berzelius und von Limoges nach Schaffgotsch.

e. $MnO . WO_3 + 4 (FeO . WO_3)$. Aus 2 Thln. wolframsaurem Natron, 1 Manganchlorür, 3 Eisenchlorür und 8 Kochsalz. Stark glänzende, dunkelbraun durchscheinende Krystalle, zuweilen Zwillinge; das Pulver ist dunkelbraun. Der Wolframit von Ehrenfriedersdorf und von Neudorf am Harz hat nach Kerndt's Analysen eine ähnliche Zusammensetzung.

f. $MnO . WO_3 + 7 (FeO . WO_3)$. Aus 4 Thln. wolframsaurem Natron, 1 Manganchlorür, 7 Eisenchlorür und 8 Kochsalz. Dunkle Krystalle, die ein dunkelbraunes Pulver geben. Der von Rammelsberg analysirte Wolframit von Neudorf am Harz hat nahe diese Zusammensetzung.

Wolframsaures Molybdänoxyd wird aus einem Gemenge von Molybdänchlorid und wolframsaurem Ammoniak auf Zusatz von Salmiak gefällt; zuerst mit Salmiaklösung dann mit Weingeist ausgewaschen und getrocknet ist es ein dunkel purpurfarbiger Körper, der luftbeständig und leicht in Wasser löslich ist, die wässerige Lösung wird durch Ammoniak gefällt, der Niederschlag enthält wolframsaures Molybdänoxyd-Ammoniak. Die Lösung des wolframsauren Molybdänoxyds oxydirt und entfärbt sich an der Luft unter Abscheidung von Molybdänsäure-Wolframsäure (Berzelius).

Wolframsaures Natron. 1. Neutrales Salz: $NaO . WO_3 + 2 HO$. Dieses Salz wird in gleicher Weise wie das proportionale Kalisalz dargestellt, oder wird durch Schmelzen von Wolframerz mit Soda und Umkrystallisiren erhalten; es krystallisirt in durchsichtigen farblosen perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln oder Schuppen, die salzig bitter schmecken, luftbeständig sind und sich in 4 Thln. kaltem und 2 Thln. kochendem Wasser lösen; in Alkohol sind sie unlöslich, und werden dadurch aus der wässerigen Lösung gefällt. Das Salz reagirt alkalisch, es lässt sich ohne Zersetzung umkrystallisiren. Beim Erhitzen auf 100°C. verliert es alles Wasser, wird undurchsichtig; es schmilzt vor dem Rothglühen zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

2. Saures Salz. Dieses Salz wird wie das saure Kalisalz dargestellt durch Schmelzen des neutralen Salzes mit hinreichend Wolframsäure und Auskochen mit Wasser oder durch Kochen von gelöstem kaustischen oder kohlensauren Natron oder von neutralem wolfram-

sauren Natron mit Wolframsäure und Krystallisiren der Lösung. Es lässt sich direct aus Wolframerz durch Schmelzen mit $^1/_3$ wasserfreier Soda darstellen (s. S. 769). Das Salz ist analog dem Kalisalz entweder zweifach-saures oder siebendrittel-saures Salz $NaO . 2 WO_3 + 4 HO$ nach Anthon; $3 NaO . 7 WO_3 + 14 HO$ nach Lotz und Scheibler; $3 NaO . 7 WO_3 + 15 HO$ nach Forcher; das aus kalter wässeriger Lösung krystallisirte Salz ist $3 NaO . 7 WO_3 + 16 HO$ nach Scheibler. Laurent und Marignac gaben diesem Salz die Formel $5 NaO . 12 WO_3 + 28 HO$ (Persoz die Formel $2 NaO . 2 HO . 3 WO_5 + 10 HO$). Das Salz krystallisirt in grossen gestreiften monoklinometrischen Krystallen von 3,897 specif. Gewicht bei 14° C.; zuweilen sind sie abgeplattet und erscheinen als sechsseitige Tafeln, es schmeckt süss und bitterlich herbe, röthet Lackmus, löst sich in 8 Thln. kaltem Wasser, nach Scheibler in 2,22 Thln. Wasser von 0° und 0,24 Thln. von 100° C.; nach Marignac löst es sich in etwa 12 Thln. kaltem Wasser; wird Wasser von 35° bis 40° C. mit Salz gesättigt, so bleibt 1 Thl. Salz nach dem Erkalten gelöst in 9 Thln. Wasser, nach und nach (in etwa 7 Monaten) scheidet sich noch so viel Salz ab, dass 1 Thl. Salz in nahe 12 Thln. Wasser gelöst bleibt; wird das Salz mit Wasser längere Zeit gekocht, so enthält die erkaltete Lösung nach 1 bis 12 Tagen 1 Thl. Salz auf 0,68 bis 2,6 Wasser, nach 7 Monaten 1 Thl. Salz auf 9,7 Wasser (Marignac). Das Salz verwittert an trockener Luft, bei 100° C. verliert es den grössten Theil (12 Aeq.) des Krystallwassers, bei 300° C. getrocknet ist es wasserfrei, sein specif. Gewicht ist dann = 5,49; es löst sich dann noch vollständig in Wasser; beim Glühen schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; Wasser entzieht ihm dann alkalisch reagirendes anderthalb-saures Salz $2 NaO . 3 WO_3$, während wasserfreies vierfach-saures Salz $NaO . 4 WO_3$ als blätteriges oder schuppig krystallinisches perlmutterglänzendes Salz zurückbleibt; dieses Salz ist in Wasser vollkommen unlöslich; es ist nicht schmelzbar bei mässiger Hitze, bei sehr starker Hitze sintert es zu einer halbgeschmolzenen Masse zusammen, in welcher sich tiefblaugrün gefärbte Krystalle (von wolframsaurem Wolframoxyd-Natron?) zeigen.

Wird die Lösung des siebendrittelsauren Salzes bei gelinder oder stärkerer Wärme verdampft, so bilden sich wasserärmere Salze, bei 60° bis 80° C. krystallisirt: $3 NaO . 7 WO_3 + 15 HO$ oder $5 NaO . 12 WO_3 + 25 HO$; im letzteren Falle bei 100° C. krystallisirt: $3 NaO . 7 WO_3 + 12 HO$ oder $5 NaO . 12 WO_3 + 20 HO$. Das erstere Salz krystallisirt in monoklinometrischen Krystallen und verliert bei 100° C. 9,5 Proc. Wasser; das zweite Salz bildet glänzende Octaëder, welche bei 100° C. 7,5 Proc. Wasser verlieren (Marignac).

Marignac erhielt noch zwei Salze mit abweichendem Wassergehalt, $3 NaO . 7 WO_3 + 21 HO$. Wird das Salz $5 NaO . 12 WO_3$ mit 28 Aeq. Wasser längere Zeit mit Wasser gekocht, so scheidet sich beim Erkalten oder langsamen Verdampfen dieses Salz in ziemlich glänzenden auf den Seiten gestreiften Prismen ab; es löst sich in Wasser, geht dabei aber grösstentheils in das ursprüngliche Salz mit 28 Aeq. Wasser über. Die Krystalle verlieren bei 100° C. 17 Aeq. Wasser.

$5 NaO . 12 WO_3 + 16 HO$. Diese prismatischen Krystalle wurden nur zufällig erhalten und konnten nicht willkürlich dargestellt werden; sie verlieren bei 100° C. 12 Aeq. Wasser; beim Lösen im Wasser bilden sie wieder das gewöhnliche Salz $5 NaO . 12 WO_3 + 28 HO$

3. Drittelhalb-saures Salz, $2 NaO . 5 WO_3 + 12 HO$ oder $NaO . 2 WO_3 + NaO . 3 WO_3 + 12 HO$, bildet sich bei längerer Behandlung des neutralen Salzes mit Wasser, oder beim Sättigen einer warmen Lösung des neutralen Salzes mit Wolframsäure. Es krystallisirt beim Abkühlen in lebhaft glänzenden durchscheinenden Krystallen, sie verwittern an trockener Luft und schmelzen beim Erhitzen nach Verlust des Krystallwassers zu einer gelblichen Flüssigkeit, die schuppig krystallinisch erstarrt (Forcher).

Marignac erhielt ein Salz $2 NaO . 5 WO_3 + 11 HO$ in monoklinometrischen Säulen.

4. Anderthalb-saures Salz: $2 NaO . 3 WO_3 + 7 HO$ (?). Wie oben angegeben, löst das siebendrittel-saure Salz nach dem Schmelzen sich nur noch zum Theil in Wasser, während vierfach-saures Salz ungelöst bleibt. Die Lösung giebt beim Verdunsten zuerst wieder siebendrittel-saures Salz, die Mutterlauge davon giebt beim weiteren Verdampfen anderthalb-saures Salz in unansehnlichen blumenkohlartigen Massen. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, die Lösung reagirt alkalisch. Es schmilzt bei schwacher Glühhitze und giebt beim Erstarren eine porcellanartige Masse (Scheibler).

5. Zweifach-saures Salz, $NaO . 2 WO_3 + 2 HO$, wird aus der Lösung von neutralem wolframsauren Natron durch Salzsäure als krystallinisches Pulver gefällt (Rammelsberg[1]). Wasserfreies Salz bildet sich auch beim Schmelzen von gleichen Aequivalenten wolframsauren Natrons und Wolframsäurehydrats, die so erhaltene krystallinische Masse enthält Hohlräume mit Nadeln von wasserfreiem doppelt-sauren Salz $NaO . 2 WO_3$ (Forcher).

Wolframsaures Natron-Ammoniumoxyd. 1. $NaO . 2 NH_4O . 7 WO_3 + 3 HO$ oder $NaO . 3 WO_3 + 2 (NH_4O . 2 WO_3) + 3 HO$. Dieses Salz bildet sich, wenn man warme concentrirte Lösungen von 1 Aeq. neutralem wolframsauren Natron mit etwas mehr als 1 Aeq. Chlorammonium vermischt; es krystallisirt in weissen perlglänzenden Schuppen.

2. $3 NaO . 12 NH_4O . 35 WO_3 + 14 HO$; oder $3 NaO . 7 WO_3 + 4 (3 NH_4O . 7 WO_3) + 14 HO$; es ist also $2 (NaO . 2 WO_3) + NaO . 3 WO_3 + 8 (NH_4O . 2 WO)_3 + 4 (NH_4O . 3 WO_3) + 14 HO$. Dieses Salz bildet sich, wenn man eine siedende Lösung von 1 Aeq. wolframsaurem Natron in eine siedende Lösung von 2 Aeq. Chlorammonium giesst; es entwickelt sich reichlich Ammoniak und das Doppelsalz scheidet sich in Krystallschuppen aus.

3. Fünfzwölftel-saure Salze. 1. $5 NaO . 15 NH_4O . 48 WO_3 + 48 HO$; Marignac giebt die Formel $5 \left(\begin{matrix} {}^1/_4 NaO \\ {}^3/_4 NH_4 O \end{matrix}\right) . 12 WO_3 + 12 HO$; vielleicht ist es im reinen Zustande $NaO . 4 NH_4 O + 12 (WO_3 . HO)$. Beim Mischen der Lösungen von saurem Natronsalz und saurem Ammoniaksalz krystallisirt dieses Doppelsalz in rhombischen perlmutterglänzenden Blättchen. Das Salz ist löslich, zerfällt aber beim Umkrystallisiren in Ammoniaksalz und Natronsalz (Marignac).

4. $2 NaO . 3 NH_4O . 12 WO_3 + 15 HO$. Wird wie das vorige Salz dargestellt und ist diesem ähnlich (Marignac).

Wolframsaurer Natron-Baryt s. S. 776.

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 514.

Wolframsaures Natron-Kali. Fünfzwölftel-saure Salze. Aus einem Gemenge von Natron- und von Kalisalz krystallisirt zuerst saures Kalisalz, dann zwei Doppelsalze, und zuletzt saures Natronsalz.

1. $NaO \cdot 4\,KO \cdot 12\,WO_3 + 15\,HO$ bildet monoklinometrische Prismen.

2. Einem zweiten Salze, welches in schiefen rhombischen Octaëdern krystallisirt, giebt Marignac die Formel $5\left(\begin{matrix}{}^3/_{11}\,KO \\ {}^8/_{11}\,NaO\end{matrix}\right) \cdot 12\,WO_3 + 25\,HO$.

Wolframsaures Nickeloxydul: $3\,NiO \cdot 7\,WO_3 + 14\,HO$. Beim Fällen von schwefelsaurem Nickeloxydul mit saurem wolframsauren Ammoniak entsteht ein hellgrüner Niederschlag, der sich zu terpentinartigen Klumpen vereinigt (Lotz). Durch Schmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natron mit 2 Thle. Nickelchlorür und 2 Thln. Kochsalz wird das Salz $NiO \cdot WO_3$ in gut ausgebildeten braunen durchscheinenden sehr glänzenden rhombischen Krystallen vom Ansehen der Zinkblende erhalten (Schultze[1]).

Wolframsaures Quecksilberoxyd. 1. Basisches Salz, $3\,HgO \cdot 2\,WO_3$, wird durch Fällen von kochender Quecksilberchloridlösung mit nicht genügender Menge von neutralem wolframsauren Kali erhalten. Es ist ein weisses schweres Pulver, unlöslich in Wasser.

2. Saures Salz, $2\,HgO \cdot 3\,WO_3$, wird durch Fällen von neutralem salpetersauren Quecksilberoxyd mit neutralem wolframsauren Alkali erhalten. Es ist ein weisser in Wasser unlöslicher Körper.

Beide Salze werden durch kochendes Alkali zersetzt unter Abscheidung von Quecksilberoxyd, beim Glühen hinterlassen sie Wolframsäure (Anthon).

Wolframsaures Quecksilberoxyd-Ammoniumoxyd, $HgO \cdot WO_3 + NH_4O \cdot WO_3 + HO$, wird durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit saurem wolframsauren Ammoniak als weisser schwerer Niederschlag erhalten. Das Salz ist unlöslich in Wasser es wird durch Säuren und Alkalien zersetzt (Anthon).

Wolframsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O \cdot WO_3$ nach Anthon, wird durch Fällen von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit wolframsaurem Natron als gelber Niederschlag erhalten, es ist nach dem Trocknen dunkelgelb, unlöslich in Wasser; beim Glühen hinterlässt es Wolframsäure. Wegen der Unlöslichkeit dieses Salzes dient es zur Abscheidung und Bestimmung der Wolframsäure (s. S. 750).

Wolframsaures Silberoxyd, $AgO \cdot 2\,WO_3$, wird durch Fällen von sauren wolframsauren Alkalien mit salpetersaurem Silber als weisses wasserfreies Salz erhalten; es ist unlöslich in Wasser, löst sich wenig in Essigsäure oder Phosphorsäure, leichter in Ammoniak. Beim Glühen wird es braun und backt zu einer metallglänzenden Masse zusammen.

Wolframsaures Silberoxydul, $Ag_2O \cdot 2\,WO_3$, bildet sich nach Rautenberg bei Einwirkung von Wasserstoff auf eine ammoniakalische Lösung von wolframsaurem Silberoxyd. Es ist ein schwarzes krystallinisch schimmerndes Pulver, Salpetersäure zersetzt es unter Zurücklassung der Wolframsäure; Kalilauge löst die Säure auf und lässt Silberoxydul zurück.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 56.

Wolframsaurer Strontian. 1. Neutrales Salz, $SrO . WO_3$, wird wie das Barytsalz als wasserfreies weisses Salz erhalten; es ist unlöslich in Wasser, wird durch Säuren zersetzt, beim Glühen leuchtet es sehr lebhaft und backt zusammen; durch Kochen mit Säure wird es zersetzt. Durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. wolframsauren Natron mit 2 Thln. Chlorstrontium und 2 Thln. Kochsalz wird dieses Salz in durchscheinenden weissen Krystallen von der Form des Scheelbleierzes erhalten (Schultze).

2) Saures Salz wird wie das saure Barytsalz dargestellt, es ist nach Anthon doppelt-saures Salz: $SrO . 2WO_3 + 4HO$, nach Lotz siebendrittel-saures Salz $3SrO_3 . 7WO_3 + 4HO$. Das Salz ist weiss, es löst sich nicht in kaltem Wasser, es wird durch Säuren zersetzt; beim Erhitzen wird es wasserfrei.

Wolframsaure Thonerde. Das neutrale Salz wird durch Fällen von neutralem wolframsauren Alkali mit Alaun als weisser flockiger Niederschlag erhalten, der in Wasser unlöslich ist, in Alaunlösung in wässerigem Ammoniak oder in Säuren sich löst.

Das saure Thonerdesalz, $Al_2O_3 . 7WO_3 + 9HO$ (bei 100° C. getrocknet). Durch Fällen mit saurem wolframsauren Alkali erhalten ist es ein käsiger Niederschlag, der sich zu harzähnlichen Klumpen vereinigt, und nach dem Trocknen eine glasige Masse von muschligem Bruch bildet (Lotz).

Wolframsaure Thorerde. Die Thorerdesalze werden durch neutrale und saure wolframsaure Alkalien in weissen Flocken gefällt.

Wolframsaures Uranoxyd ist ein hellgelber Niederschlag, der in Wasser unlöslich, aber in stärkeren Säuren und in Ammoniak löslich ist (Berzelius).

Wolframsaures Uranoxydul, $2UO . 3WO_3 + 6HO$, wird durch Fällen von Uranchlorid mit doppelt-wolframsaurem Alkali als bräunlicher Niederschlag erhalten. Kaustische Alkalien entziehen dem Salz Wolframsäure, leichter dem feuchten als dem getrockneten; durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali wird es vollständig zersetzt. Salzsäure löst das Salz zu einer grünen Flüssigkeit (Rammelsberg).

Wolframsaures Vanadoxyd wird durch wolframsaures Alkali aus gelöstem Vanadoxydsalz gefällt; der braune Niederschlag ist etwas in Wasser löslich; er oxydirt sich an der Luft unter Bildung von Vanadsäure und löst sich dann in Wasser.

Wolframsaure Yttererde, $YO . WO_3 + 2HO$, wird durch Fällen von Yttererdesalz mit neutralem wolframsauren Alkali als weisses wenig in Wasser lösliches Pulver erhalten (Berlin).

Wolframsaures Zinkoxyd, $ZnO . WO_3$, wird durch Zusammenschmelzen von 1 Thl. wolframsaurem Natron 2 Thln. Chlorzink und 2 Thln. Kochsalz und Auskochen mit Wasser erhalten in farblosen quadratischen Säulen mit Octaëderflächen, die wahrscheinlich isomorph sind mit dem Kalksalz (Geuther und Forsberg).

Wolframsaures Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $2ZnO . NH_4O . 7WO_3 + 13HO$ oder $2(ZnO . 2WO_3) + NH_4O . 3WO_3 + 13HO$, wird durch Fällen von schwefelsaurem Zink mit saurem wolframsauren Ammoniak in kleinen schneeweissen Nadeln erhalten, sie lösen sich nur wenig in kochendem Wasser, leichter bei Zusatz von wolframsaurem Ammoniak oder schwefelsaurem Zink, von Oxalsäure, Weinsäure oder Phosphorsäure (Lotz).

Wolframsaures Zinnoxyd. Eine Lösung Ammonium-Zinnchlorid wird durch saures wolframsaures Ammoniak in weissen Flocken gefällt; der Niederschlag ist löslich in überschüssigem Zinnsalz, in Phosphorsäure, Oxalsäure und Weinsäure (Lotz).

Metawolframsäure.

Lösliche Modification der Wolframsäure. Diese entsteht meistens bei Zersetzung von wolframsauren Salzen durch stärkere Säuren in der Kälte; sie bildet sich bei Einwirkung von Wolframsäure auf wolframsaure Salze. Die reine Metawolframsäure wird durch Zersetzung einer concentrirten warmen Lösung von metawolframsaurem Baryt mit verdünnter Schwefelsäure erhalten; das Filtrat giebt über Schwefelsäure im Vacuum verdampft Krystalle, wie es scheint Quadrat-Octaëder von wasserhaltendem Metawolframsäurehydrat: $HO . WO_3 + 7 HO$ (Scheibler) oder richtiger $HO . 4 WO_3 + 31 HO$ ($WO_5 + 12 HO$ oder $W_2O_{10} + 24 HO$ nach Persoz). Forcher erhielt das Hydrat der Metawolframsäure durch Zersetzung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und Verdunsten; es scheidet sich nach ihm aus der lichtgelben Lösung in schwefelgelben anscheinend aus Octaëdern bestehenden Krusten ab.

Die Metawolframsäure ist sehr leicht löslich; die Lösung schmeckt sauer und intensiv bitter; das specif. Gewicht dieser Lösung ist bei 17,5° C.:

bei einem Gehalt an	2,79	wasserfreier Säure	= 1,0257,
„ „ „ „	12,68	„ „	= 1,1275,
„ „ „ „	27,61	„ „	= 1,3274,
„ „ „ „	43,75	„ „	= 1,6343,

Die Lösung kann ohne Veränderung gekocht und im Wasserbade zur Syrupsconsistenz eingedampft werden, bei weiterer Concentration in der Wärme scheidet sich plötzlich gewöhnliche gelbe unlösliche Wolframsäure ab.

Concentrirte Schwefelsäure bringt in einer concentrirten Lösung von Metawolframsäure eine weisse Fällung hervor, die auf Zusatz von Wasser wieder verschwindet. Die wässerige Metawolframsäure löst Zink und Eisen unter Wasserstoffentwickelung, wobei sich blaues Wolframoxyd bildet.

Metawolframsaure Salze. Von den Salzen dieser Säure hat Margueritte zuerst das Ammoniumsalz dargestellt; sie sind hauptsächlich von Scheibler untersucht. Ihre Formel ist $MO . 4 WO_3$. Sie haben danach die Zusammensetzung von vierfach-wolframsauren Salzen; die darin enthaltene Wolframsäure ist aber nicht die gewöhnliche Säure, sondern die lösliche Modification. Nach Persoz[1]) sind die Salze sauer $MO . HO . W_2O_{10}$, oder neutral $2 MO . W_2O_{10}$; oder Verbindungen saurer und neutraler Salze. Die Metawolframiate entstehen aus den wolframsauren Salzen durch Zufügung von Wolframsäure oder durch Entziehung eines Theils der Base. Die metawolframsauren Salze werden am besten durch längeres Kochen der Lösungen von wolframsauren Alkalien mit Wolframsäurehydrat erhalten; man stellt dieses Hydrat

[1]) Persoz nimmt an, dass viele der sauren wolframsauren Salze (parawolframsaure Salze von Laurent) Doppelsalze von wolframsaurem und metawolframsaurem Salz sind $MO . W_2O_{10} + MO . WO_5 + 2 HO$.

leicht dar aus dem siebendrittel-sauren Natronsalz durch Fällen mit Chlorcalcium, und Zersetzen des ausgewaschenen noch feuchten Niederschlags mit überschüssiger Salzsäure und Auswaschen der Wolframsäure, bis sie milchig durchs Filter geht. Die metawolframsauren Salze bilden sich auch, wenn man zu den Lösungen der wolframsauren Salze tropfenweise so lange eine Säure zusetzt, als die zuerst ausgeschiedene Wolframsäure sich wieder löst; am leichtsten findet die Bildung bei Anwendung von Phosphorsäure statt.

Die Metawolframsäure ist eine starke Säure, sie verbindet sich leicht mit den Basen; sie zersetzt selbst die salpetersauren Salze der Erden und Metalloxyde so wie ihre Chloride. Die metawolframsauren Salze lassen sich aus der freien Metawolframsäure direct darstellen durch Hinzubringen der freien Basen, ihrer kohlensauren oder salpetersauren Salze so wie aus den Metallchloriden. Die Salze lassen sich auch durch doppelte Zersetzung aus metawolframsauren Alkalien besonders durch Zersetzung aus metawolframsaurem Baryt mittelst schwefelsaurer Salze darstellen. Die metawolframsauren Salze sind meistens löslich und krystallisirbar, einige sind leicht löslich und liefern beim Abdampfen amorphe gummiartige Massen; sie reagiren nach Marignac nahezu neutral, und färben Lackmus nur violett, sie verwittern an trockener Luft und verlieren das Krystallwasser grösstentheils unter 100°C. Die Alkalisalze schmelzen nicht in der Glühhitze, sondern sintern nur zusammen indem sie sich zersetzen und blaues Wolframoxyd bilden. Ihre Lösungen fällen die Lösungen der Salze von Erdalkalien, Erden und schweren Metalloxyden nicht mit Ausnahme von Bleioxyd- und Quecksilberoxydulsalzen, sie werden auch nicht durch Ferrocyankalium gefällt. Säuren fällen aus den Lösungen von metawolframsauren Salzen weder weisses noch gelbes Hydrat, Zink und Salzsäure färben die Lösungen der metawolframsauren Salze zuerst blau, zuletzt röthlichviolett (nicht braun wie die Salze der gewöhnlichen Wolframsäure, Forcher); diese Reactionen unterscheiden die metawolframsauren Salze wesentlich von den zum Theil isomeren sauren wolframsauren Salzen. Die Metawolframsäure fällt die Lösungen der organischen Basen in Flocken; sie kann daher als Reagens auf diese Basen dienen; man nimmt hierzu eine mit einer Mineralsäure angesäuerte Lösung eines metawolframsauren Salzes, oder gewöhnliches wolframsaures Natron, das in Lösung mit überschüssiger Phosphorsäure versetzt ist. Die Metawolframsäure soll in dieser Beziehung die Phosphor-Molybdänsäure an Empfindlichkeit übertreffen, und soll z. B. eine Lösung, die nur $1/_{200000}$ Chinin oder Strychnin enthält, noch deutlich trüben. Die metawolframsauren Salze gehen bei Zusatz von wässerigen Alkalien leicht in wolframsaure Salze über, und werden dann durch Säuren, wie durch die Salze der Erd-Alkalien u. s. w. gefällt. Barytwasser und Kalkwasser zu gelöstem metawolframsauren Salz gesetzt geben sogleich Niederschläge von wolframsaurem Salz.

Metawolframsaures Aethyloxyd, wahrscheinlich $C_4H_5O . 4WO_3 + 3HO$, bildet sich bei Zersetzung des krystallisirten metawolframsauren Silberoxyds mit Jodäthyl durch Erwärmen in zugeschmolzenen Glasröhren im Wasserbade; nach Abdestilliren des freien Jodäthyls zieht man mit absolutem Alkohol aus und verdunstet rasch im Vacuum. Es ist ein dicker klebriger Syrup, der über Schwefelsäure langsam zu einer grünlichen rissigen Masse austrocknet. Er zersetzt sich sehr

rasch; bei Aufnahme von Wasser scheidet sich sogleich Wolframsäurehydrat aus.

Metawolframsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . 4WO_3 + 8HO$ nach Scheibler; $2(NH_4O . 4WO_3) + 15HO$ nach Lotz. Dieses Salz bildet sich aus dem wolframsauren Salz durch Abscheidung von Ammoniak oder durch Aufnahme von Wolframsäure. Bei diesem Salz, das Margueritte entdeckte, ward zuerst die Existenz und Eigenthümlichkeit einer löslichen Wolframsäuremodification erkannt. Man erhält das Salz durch Kochen von gelöstem wolframsauren Ammoniak für sich, wo Ammoniak entweicht, oder mit Wolframsäurehydrat, wo dieses aufgelöst wird. Ein Zusatz von etwas Salpetersäure oder Salzsäure beim Sieden beschleunigt die Bildung von metawolframsaurem Salz, aber es lässt sich dann schwierig frei von Ammonium-Nitrat oder Chlorid erhalten (Laurent. Lotz). Man erhält das Salz auch durch Erhitzen des trockenen wolframsauren Ammoniaks auf 250° bis 300°C., so lange noch Ammoniak entweicht, und Lösen des Rückstandes. Das metawolframsaure Salz krystallisirt nach dem Eindampfen der Lösung zur Syrupsconsistenz (wobei sich das gewöhnliche wolframsaure Salz zuerst ausscheidet und abfiltrirt wird) in stark glänzenden durchsichtigen Octaëdern, die an der Luft verwittern. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, es schmilzt zuerst darunter wie Phosphor. Die Lösung ist stark lichtbrechend, sie wird nicht durch Salzsäure oder Salpetersäure gefällt. Mit wässerigem Ammoniak versetzt und abgedampft krystallisirt siebendrittel-saures wolframsaures Salz: $3NH_4O . 7WO_3$ (Lotz). Margueritte gab dem metawolframsauren Ammonium die Formel $NH_4O . 3WO_3$; Laurent gab ihm seinen theoretischen Ansichten entsprechend die Formel $\frac{5}{6}NH_4O . \frac{1}{6}HO . 3WO_3 + 5HO$; nach Riche hat es die Zusammensetzung $NH_4O . 6WO_3 + 13HO$.

Es scheint, dass es vielleicht noch ein anderes metawolframsaures Ammoniumsalz giebt. Margueritte erhielt nach den Octaëdern von der angegebenen Zusammensetzung gut ausgebildete Krystallblättchen $NH_4O . 6WO_3 + 6HO$. Und Riche erhielt aus der durch Kochen von wolframsaurem Ammoniak mit Wolframsäurehydrat erhaltenen Flüssigkeit beim Eindampfen der Mutterlauge des octaëdrischen Salzes (nach ihm: $NH_4O . 6WO_3 + 13HO$) prismatische Krystalle von der Zusammensetzung $NH_4O . 4WO_3 + 4HO$, welche Verbindung dann auch durch Kochen des octaëdrischen Salzes mit wässerigem Ammoniak erhalten ward.

Persoz erwähnt ein saures metawolframsaures Salz: $AmO . HO . W_2O_{10} + 5HO$; seine Darstellung ist nicht angegeben.

Metawolframsaures und salpetersaures Ammoniumoxyd: $NH_4O . NO_5 + 2(NH_4O . WO_3) + 4HO$. Wenn saures wolframsaures Ammoniak in Lösung mit Salpetersäure versetzt wird, so krystallisirt neben octaëdrischem metawolframsauren Salz dieses Doppelsalz in grossen sechsseitigen regelmässigen Säulen; das Salz verliert bei 100°C. 2 Aeq. Wasser, bei hoher Temperatur zersetzt es sich ohne zu schmelzen, es lässt sich nicht unzersetzt umkrystallisiren (Marignac).

Metawolframsaurer Baryt, $BaO . 4WO_3 + 9HO$ wird durch Mischen von concentrirten warmen Lösungen des metawolframsauren Ammoniaks oder Natrons und Chlorbarium erhalten; er wird durch Umkrystallisiren

gereinigt, und krystallisirt beim Erkalten in schönen grossen fettglänzenden Krystallen, Combinationen eines quadratischen Octaëders mit dem Prisma und der geraden Endfläche. Die Krystalle haben ein specif. Gewicht von 4,298; sie werden durch kaltes Wasser zerlegt in unlösliches barytreicheres Salz ($BaO . 3 WO_3 + 6 HO$) und freie Metawolframsäure; beim Kochen verbinden beide sich aber leicht wieder zu metawolframsaurem Baryt. Das Salz ist leicht löslich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten, aber nicht in so schönen Krystallen wie aus der Kochsalz haltenden Mutterlauge. Die Krystalle verwittern an der Luft, bei 100°C. verlieren sie 6 Aeq. Wasser; beim Glühen wird das Salz gelb und unlöslich. Der metawolframsaure Baryt giebt in Lösung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt freie Metawolframsäure; durch doppelte Zersetzung mit löslichen schwefelsauren Salzen giebt er leicht die anderen metawolframsauren Salze z. B. von Magnesia, Zinkoxyd, Kadmiumoxyd, Kobalt- Nickel- und Manganoxydul u. a. m.

Metawolframsaure Beryllerde krystallisirt wegen ihrer grossen Löslichkeit erst aus der syrupsdicken Lösung in zarten Blättchen, die leicht zu einem Brei zerfliessen.

Metawolframsaures Bleioxyd, $PbO . 4 WO_3 + 6 HO$ nach Lotz, $PbO . 4 WO_3 + 5 HO$ nach Scheibler. Wird durch Fällen heisser mässig concentrirter Lösungen von metawolframsaurem Ammoniak oder freier Metawolframsäure mit essigsaurem Blei als weisses flockiges Salz erhalten; das Salz löst sich in viel heissem Wasser und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in feinen seidenglänzenden in Salpetersäure leicht löslichen Nadeln.

Metawolframsaures Ceroxydul, $CeO . 4 WO_3 + 10 HO$, aus freier Säure und kohlensaurem Ceroxydul dargestellt krystallisirt in blass citrongelben monoklinometrischen luftbeständigen Säulen.

Metawolframsaures Didymoxyd ist krystallisirbar.

Metawolframsaures Eisenoxyd trocknet zu einer amorphen Masse ein. Die Lösung dieses Salzes giebt mit Ammoniak zersetzt einen Niederschlag von braunem wolframsauren Eisenoxyd, während wolframsaures Eisenoxyd-Ammoniak in der Lösung bleibt.

Metawolframsaures Eisenoxydul bildet sich beim Lösen von Eisen in wässeriger Metawolframsäure; die schön blaue Lösung enthält neben Eisenoxydulsalz auch blaues Wolframoxyd. Das Eisenoxydulsalz ist krystallisirbar, aber schwierig ganz rein zu erhalten.

Metawolframsaures Kadmiumoxyd, $CdO . 4 WO_3 + 10 HO$, wird aus metawolframsaurem Baryt mit Kadmiumsulfat dargestellt. Es bildet luftbeständige stark glänzende Quadratoctaëder.

Metawolframsaures Kali, $KO . 4 WO_3 + 8 HO$ (nach Scheibler), wird durch Kochen von wolframsaurem Kali mit Wolframsäure erhalten. Das Salz krystallisirt in glänzenden Octaëdern und verhält sich im Aeussern wie in seinen chemischen Reactionen dem Ammoniumsalz ganz analog.

Nach Scheibler bildet sich neben dem octaëdrischen Salz auch noch ein in feinen Nadeln krystallisirendes Salz, das beim Umkrystallisiren aber wieder Octaëder bildet und daher vielleicht nur dimorph ist. Vielleicht ist es das Salz, welches Marignac erhielt, indem er eine wässerige Lösung des Kalisalzes durch Alkohol fällte; beim Erwärmen löst sich der Niederschlag, beim Erkalten krystallisirt dann ein Salz

$KO \cdot 4WO_3 + 5HO$ in dünnen Krystallnadeln, die sehr leicht in Wasser löslich sind, nicht an der Luft verwittern und bei 100° C. 4 Aeq. Wasser verlieren.

Margueritte erhielt beim Kochen von Wolframsäure mit wolframsaurem Kali ein sehr lösliches in Säulen krystallisirendes Salz $= KO . 5WO_3 + 5HO$. Riche stellte ein prismatisches Salz $KO . 2WO_3$ dar.

Metawolframsaurer Kalk, $CaO . 4WO_3 + 10HO$, bildet sich durch Zersetzen von Chlorcalcium oder kohlensaurem Kalk mit freier Metawolframsäure; er ist schwierig krystallisirbar.

Metawolframsaures Kobaltoxydul, $CoO . 4WO_3 + 9HO$, wird wie das Kadmiumsalz dargestellt, krystallisirt in Quadratoctaëdern (Scheibler).

Metawolframsaures Kupferoxyd, $CuO . 4WO_3 + 11HO$, wird durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes erhalten, krystallisirt in Blättern und Tafeln, die wahrscheinlich monoklinometrisch sind.

Metawolframsaures Lanthanoxyd ist krystallisirbar.

Metawolframsaures Lithion. Das Salz wird durch Einwirkung von überschüssigem Wolframsäurehydrat auf kohlensaures Lithion oder aus dem Barytsalz mit schwefelsaurem Lithion dargestellt. Es trocknet über Schwefelsäure zu einer amorphen Masse ein.

Metawolframsaure Magnesia, $MgO . 4WO_3 + 8HO$, wird leicht durch doppelte Zersetzung des Barytsalzes erhalten; es bildet schöne glänzende luftbeständige Krystalle, wahrscheinlich dem monoklinischen System angehörend.

Metawolframsaures Manganoxydul, $MnO . 4WO_3 + 10HO$, bildet schöne hellgelbe luftbeständige Quadratoctaëder mit gerader Endfläche.

Metawolframsaures Natron, $NaO . 4WO_3 + 10HO$ nach Scheibler und Forcher, wird aus gelöstem wolframsauren Natron durch Kochen mit Wolframsäurehydrat erhalten; es krystallisirt in glänzenden Octaëdern, wahrscheinlich dem regulären System angehörend, von 3,84 specif. Gewicht. Die Krystalle verwittern sehr leicht; 1 Thl. Wasser löst bei gewöhnlicher Temperatur 10,69 Thle. krystallisirtes Salz; die Lösung hat ein specif. Gewicht von 3,019; heisses Wasser löst das Salz in jeder Menge. Das Salz verliert weit unter der Glühhitze alles Wasser, und löst sich wenn nicht zu stark erhitzt wieder vollständig jedoch langsam in Wasser (Marignac). Uebrigens verhält es sich dem Kalisalz und dem Ammoniaksalz ganz ähnlich.

Margueritte giebt an, ein Salz $NaO . 4WO_3 + 3HO$ erhalten zu haben. Nach Forcher bildet sich neben dem octaëdrischen Natronsalz oft ein in prismatischen Krystallen auftretendes, welches nicht näher untersucht ist.

Metawolframsaures Nickeloxydul, $NiO . 4WO_3 + 8HO$, bildet monoklinometrische Prismen und Tafeln (Scheibler).

Metawolframsaures Quecksilberoxydul, $Hg_2O . 4WO_3 + 25HO$ (?). Salpetersaures Quecksilberoxydul fällt die freie Metawolframsäure wie deren Alkalisalze; der voluminöse weisse Niederschlag schrumpft nach dem Auswaschen beim Trocknen an der Luft stark zusammen und wird citrongelb.

Metawolframsaures Silberoxyd, $AgO . 4WO_3 + 3HO$, wird durch Zersetzung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Silberoxyd mit freier Metawolframsäure erhalten; am besten wird es erhalten

durch Mischen kochendheisser äquivalenter Lösungen von metawolframsaurem Natron und salpetersaurem Silber unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure; beim Erkalten der klaren Lösung scheidet sich das Salz in wachsglänzenden Krusten ab, die aus mikroskopischen Octaëdern bestehen. Es krystallisirt beim Verdunsten über Schwefelsäure; es ist leicht löslich in Wasser, in der Wärme verdunstet hinterlässt die Lösung eine amorphe Masse.

Beim Vermischen heisser Lösungen von metawolframsaurem Baryt und salpetersaurem Silber krystallisirt ein Doppelsalz von metawolframsaurem Silberoxyd-Baryt in seideglänzenden kurzen Prismen.

Metawolframsaurer Strontian, $SrO . 4 WO_3 + 8 HO$, wird wie das Barytsalz erhalten; es krystallisirt in Quadratoctaëdern mit den Combinationen $0P$ und $\infty P \infty$.

Metawolframsaure Thonerde giebt beim Eintrocknen eine amorphe Masse.

Metawolframsaures Zinkoxyd, $ZnO . 4 WO_3 + 10 HO$, durch doppelte Zersetzung des metawolframsauren Baryts mit Zinksulfat erhalten; es ist sehr leicht löslich und krystallisirt schwierig in undeutlichen Krystallen. *Fe.*

Wolframstahl s. unter Wolframlegirungen S. 763.

Wolframsulfide, Scheelsulfide. Es sind zwei Sulfide bekannt, das Wolframsulfid WS_2 dem Wolframoxyd proportional, und das Wolframpersulfid WS_3 der Wolframsäure entsprechend; das erste wird leicht direct erhalten, das letztere ist eine Sulfosäure.

Wolframsulfid.

Wolframbisulfid, Zweifach-Schwefelwolfram, Wolframsulfuret. Formel: WS_2 (nach Persoz $W S_3$). Dieses Sulfid bildet sich beim Glühen von Wolfram oder Wolframoxyden mit Schwefel oder passenden Schwefelverbindungen, Schwefelkohlenstoff u. a. m. Man stellt es dar, indem man Wolfram mit Schwefel glüht oder indem man Wolframsäure mit 6 Thln. Zinnober erhitzt. Oder man leitet über glühende Wolframsäure in einem Porcellanrohr Schwefeldampf oder Schwefelwasserstoff. Oder man glüht Wolframpersulfid bei Abschluss der Luft (Berzelius und Borck). Nach Riche erhitzt man gleiche Theile saures wolframsaures Kali und Schwefel in einem hessischen Tiegel bis zum ruhigen Fliessen und laugt die geglühte Masse mit Wasser aus.

Das Sulfid ist nach Berzelius ein grauweisses Pulver, welches durch den Druck stahlgrau und metallglänzend wird; nach Riche bildet es feine weiche schwarze Krystallnadeln, welche wie Graphit die Finger beschmutzen. Das Wolframsulfid wird beim Glühen an der Luft sowie im Wasserdampf oxydirt; Salpetersäure und Königswasser wirken schon beim schwachen Erwärmen oxydirend darauf ein. Durch Schmelzen mit Cyankalium wird es nicht verändert (Wöhler und v. Uslar).

Wolframpersulfid.

Wolframsupersulfid, Wolframtersulfid, Dreifach-Schwefelwolfram, Sulfowolframsäure. Formel: WS_3 (nach

Persoz WS_5). Dieses Sulfid ist bis jetzt nur auf nassem Wege dargestellt; man löst Wolframsäure in Ammonium- oder Kaliumsulfhydrat und fällt mit Säure; oder man sättigt eine wässerige Lösung von wolframsaurem Alkali mit Schwefelwasserstoffgas und fällt dann mit Salzsäure. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und dann getrocknet. Das Wolframpersulfid ist nach dem Trocknen schwarz, gepulvert leberbraun; es ist in kaltem Wasser etwas löslich, das Wasser fliesst beim Abwaschen daher gelb oder bräunlich gefärbt ab; kochendes Wasser löst es noch leichter. Salze, besonders Salmiak und auch Säuren fällen es aus der wässerigen Lösung fast vollständig. Beim Kochen mit Salzsäure wird der Niederschlag dichter und dunkler, zuletzt schwarzblau; er bleibt aber löslich in Wasser. Es löst sich besonders frisch gefällt in wässerigem Kali und kohlensaurem Kali oder Ammoniak leicht auf. Bei Abschluss der Luft geglüht giebt das Wolframpersulfid Schwefel etwas Wasser und Schwefelwasserstoffgas ab und hinterlässt Wolframsulfid. Mit Cyankalium geglüht giebt es nur Wolframsulfid, nicht Wolframmetall.

Das Wolframpersulfid ist eine starke Sulfosäure; sie bildet mit den basischen Sulfureten Sulfosalze: die Sulfowolframiate oder Metall-Wolframpersulfide, Schwefelwolfram-Schwefelmetalle, sie sind von Berzelius dargestellt und untersucht; sie haben meistens die Zusammensetzung $MS . WS_3$ entsprechend den neutralen wolframsauren Salzen. Die Sulfowolframiate lassen sich auf trockenem Wege direct darstellen, sowie auf nassem Wege durch Lösen des Schwefelwolframs in den Alkalimetallsulfhydraten, auch durch Behandeln der entsprechenden wolframsauren Salze mit Schwefelwasserstoff. Beim Lösen von Schwefelwolfram in kaustischem oder kohlensaurem Kali sowie in Ammoniak bildet sich neben Sulfowolframiat natürlich auch wolframsaures Salz; diese Lösungen geben auf Zusatz von Säuren einen hellrothbraunen Niederschlag von Wolframsäure-Wolframpersulfid oder Wolframoxysulfid, das beim Kochen mit Salzsäure nicht schwarz wird. Die meistens unlöslichen Sulfowolframiate der Erdmetalle lassen sich aus den löslichen Alkalimetallsulfowolframiaten durch doppelte Zersetzung darstellen, so wie auch durch Kochen derselben mit den entsprechenden Metalloxyden.

Ammonium-Sulfowolframiat: $NH_4S . WS_3$. Dieses Salz wird erhalten durch Sättigen der concentrirten Lösung von wolframsaurem Ammoniak mit Schwefelwasserstoff; es scheidet sich in gelbrothen Krystallen ab; beim freiwilligen Verdunsten der Mutterlauge scheiden sich noch gelbe rectanguläre Tafeln ab. Das Salz ist ziemlich schwierig löslich, aber leichter in reinem Wasser als in salzhaltendem. Die Krystalle verknistern beim Erhitzen und hinterlassen bei Abschluss der Luft geglüht Wolframsulfid in metallglänzenden Stücken (Berzelius).

Barium-Sulfowolframiat. Wolframsaurer Baryt giebt in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt eine citrongelbe Lösung, bei deren Verdampfen eine gelbe durchsichtige krystallinische Masse bleibt.

Wird Wolframpersulfid bis zur Sättigung in Einfach-Schwefelbarium gelöst, so giebt die gelbe Lösung beim Eindampfen eine braune amorphe Masse.

Blei-Sulfowolframiat, $PbS . WS_3$. Dunkelbrauner nach dem Trocknen fast schwarzer Niederschlag.

Calcium-Sulfowolframiat wird wie die Bariumverbindung erhalten und ist eine blassgelbe amorphe leicht in Wasser und Weingeist lösliche Masse. Bei Ueberschuss von Schwefelwolfram bildet sich eine lösliche rothbraune amorphe Masse.

Cer-Schwefelwolframiat. Beim Fällen von Schwefelwolfram-Kalium mit Cersalz bildet sich erst nach 24 Stunden ein gelber Niederschlag.

Eisen-Sulfowolframiat. Eisenoxydulsalze fällen die Lösung von Kalium-Schwefelwolfram nicht; Eisenoxydsalze geben einen dunkelbraunen voluminösen Niederschlag: $Fe_2S_3 . 3 WS_3$.

Gold-Sulfowolframiat, $AuS_3 . 3 WS_3$. Beim Mischen von Chlorgoldlösung mit Kalium-Schwefelwolfram bildet sich ein dunkelbraunes Gemisch, aus welchem sich allmälig ein schwarzer Niederschlag absetzt.

Kadmium-Sulfowolframiat, $CdS . WS_3$, wird durch Fällung als citrongelbes Pulver erhalten.

Kalium-Sulfowolframiat: $KS . WS_3$. Das Salz bildet sich beim Sättigen der Lösung von wolframsaurem Kali mit Schwefelwasserstoff und krystallisirt beim Verdunsten in wasserfreien zarten gelben Krystallen oder in blassrothen glatten vierseitigen mit zwei Flächen zugeschärften Säulen. Das Salz ist in Wasser löslich; aus der braungelben Lösung fällt Alkohol ein Salz in zarten zinnoberrothen Säulen. Wird die wässerige Lösung mit wenig Salzsäure versetzt, so giebt die dunkelbraune Lösung beim Abdampfen eine schwarze Masse: $KS . 2 WS_3$. Die wässerige Lösung des neutralen Salzes $KS . WS_3$ giebt beim Kochen mit Kupferoxydhydrat Schwefelkupfer und wolframsaures Salz.

Beim Lösen von 2 Thln. Kalium-Schwefelwolfram und 1 Thl. salpetersaurem Kali in Wasser erhält man glänzende rubinrothe durchsichtige Krystalle eines Doppelsalzes von $2(KS . WS_3) + KO . NO_5$ an. Diese Krystalle lösen sich leicht in kaltem wie in heissem Wasser und scheiden sich beim Verdampfen der tiefrothen Lösung unverändert ab; die wässerige Lösung wird durch Alkohol krystallinisch gefällt. Die Krystalle verpuffen bis zum anfangenden Schmelzen erhitzt wie Schiesspulver; aus der blassgelben Masse zieht Wasser wolframsaures Salz neben Schwefelwolframmetall aus und lässt Wolframbisulfid zurück.

Enthält die Lösung des Schwefelwolfram-Kaliums auch wolframsaures Kali oder schmilzt man wolframsaures Kali mit Schwefel und löst die Schmelze in Wasser, so krystallisirt beim Verdampfen der Lösung $KS . WS_3 + KO . WO_3 + 4 HO$ in citrongelben rectangulären Tafeln. Diese verlieren beim Erhitzen der Krystallmasse Wasser, zersetzen sich aber bei Abschluss der Luft erhitzt auch nicht beim anfangenden Schmelzen. Das Salz löst sich leicht in Wasser, die Lösung wird nicht durch Alkohol gefällt; auf Zusatz von Säuren wird sie roth.

Kobalt-Sulfowolframiat, $CoS . WS_3$, setzt sich allmälig als schwarzer Niederschlag ab.

Kupfer-Sulfowolframiat, $CuS . WS_3$, ist nach dem Trocknen ein brauner Niederschlag.

Magnesium-Sulfowolframiat wird wie die Bariumverbindung erhalten; es ist leicht in Wasser und Weingeist löslich, krystallisirt nicht. Bei Ueberschuss von Schwefelwolfram giebt die Lösung beim Abdampfen eine braune amorphe Masse.

Mangan-Sulfowolframiat, $MnS . WS_3$, löst sich mit gelber Farbe in Wasser.

Natrium-Sulfowolframiat wird wie das Kaliumsalz erhalten. Es krystallisirt schwierig aus der wässerigen Lösung, leichter beim Verdunsten der Lösung in Alkohol. Die Krystalle werden an der Luft bald feucht und gelb.

Auch bei Ueberschuss von Schwefelwolfram bildet sich ein in Wasser und Alkohol lösliches Salz.

Nickel-Sulfowolframiat verhält sich wie das Kobaltsalz.

Platin-Sulfowolframiat, $PtS_2 . 2 WS_3$, setzt sich aus der anfangs dunkelrothen Flüssigkeit als schwarzer Niederschlag ab.

Quecksilber-Sulfowolframiat. Beim Fällen von Quecksilberoxydulsalz wird ein schwarzer Niederschlag erhalten von $Hg_2S . WS_3$. Wird Quecksilberchlorid mit Kalium-Schwefelwolfram im richtigen Verhältniss gefällt, so bilden sich pomeranzengelbe Flocken, die nach dem Trocknen gelbbraun sind, unter dem Polirstahl Glanz annehmen und ein dunkelrothes Pulver geben; dieser Körper soll $HgS . WS_3$ sein. Wird beim Fällen ein Ueberschuss von Sublimat genommen, so wird der Niederschlag bald weiss bei Ueberschuss von Schwefelwolfram-Kalium ist er aber schwarz. Die Zusammensetzung dieser Niederschläge ist nicht untersucht.

Silber-Sulfowolframiat, $AgS . WS_3$, ist ein dunkelbrauner Niederschlag.

Strontium-Sulfowolframiat wird wie das Bariumsalz erhalten; es bildet citrongelbe strahlige Krystalle. Die gelbe wässerige Lösung nimmt noch mehr Schwefelwolfram auf und giebt dann beim Verdunsten einen braunen Syrup.

Wismuth-Sulfowolframiat, $Bi_2S_3 . 3 WS_3$, ist ein dunkelbrauner nach dem Trocknen fast schwarzer Niederschlag.

Zink-Sulfowolframiat scheidet sich beim Mischen der Lösungen nur allmälig als blassgelber pulveriger Niederschlag ab.

Zinn-Sulfowolframiat. Zinnoxydulsalze geben braune voluminöse Flocken $SnS . WS_3$. Zinnoxydsalze geben graugelbe Flocken $SnS_2 . WS_3$. *Fe.*

Wolfsbergit, Kupferantimonglanz, $Cu_2S . Sb_2S_3$ nach H. Rose[1]) und Th. Richter[2]), krystallisirt orthorhombisch, prismatisch durch das Prisma $\infty P = 135^0 12'$ und tafelartig durch die Längsflächen, die Krystalle sind an den Enden gewöhnlich verbrochen, vollkommen spaltbar parallel den Längsflächen. Ausserdem findet sich das bei Wolfsberg am Harz und Guadiz in Granada vorkommende seltene Mineral derb und eingesprengt in feinkörnigen Aggregaten, hat muschligen bis unebenen Bruch, ist bleigrau bis eisenschwarz, zuweilen bunt angelaufen, hat schwarzen Strich, ist undurchsichtig, stark metallisch glänzend; hat die Härte = 3,5 und das specif. Gewicht = 4,748 bis 5,015. Vor dem Löthrohre auf Kohle verknistert es, schmilzt leicht, beschlägt die Kohle weiss und giebt ein hartes Metallkorn, welches sich mit Soda zu Kupfer reducirt. In Salpetersäure ist es auflöslich Schwefel und Antimonoxyd abscheidend. *K.*

Wolfsfussöl. Das frische Kraut von *Lycopus europaeus* L.

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXV, S. 361. — [2]) Berg- und hüttenm. Zeitschr. 1857, Nr. 27.

giebt beim Destilliren mit Wasser ein grünes butterartiges wie die Pflanze riechendes und scharf schmeckendes Oel (Geiger).

Wolfsmilch, syn. Euphorbia Cyparissias L. (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 953).

Wolfsöfen, Stücköfen, *fourneau à loupe* hiessen 10 bis 16 Fuss hohe Schachtöfen zur directen Gewinnung von Schmiedeeisen aus Erzen (s. unter Eisen, kohlenstoffhaltendes, Gewinnung, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1051).

Wolkenachat wird Achat genannt, welcher geschliffen wolkenartige Farbenzeichnung zeigt. *K.*

Wollastonit, Kalkaugit, Tafelspath, Schaalstein, Kieselkalkspath, Grammit, prismatischer Augitspath, tetartiner Photolith, *Spath en tables*, *Tabular-Spar*, $3\,CaO\,.\,2\,SiO_3$ nach den Analysen von Klaproth[1]) des von Dognaczka im Banat, von Stromeyer[2]) des von Cziklowa im Banat, von Beudant[3]) ebendaher, von H. Rose[4]) des von Perheniemi in Finnland, von Bonsdorff[5]) des von Skräbböle in Finnland, von Hisinger[6]) des aus Karelen, von Seybert[7]) des von Wilsborough in Nord-Amerika, von v. Kobell[8]) des von Capo di Bove bei Rom, von Brandes[9]) des von Cziklowa im Banat, von Palander[10]) des von Pargas in Finnland, von Weidling[11]) des von Göckum in Upland in Schweden, von C. Rammelsberg und C. Zinken[12]) des von Harzburg am Harz, von Wiehage[13]) des vom Vesuv, von Heddle[14]) des vom Mourne Gebirge in Irland, von Vanuxem[15]) des von Wilsborough am Champlainsee in Nord-Amerika, von Morton[16]) des aus Bucks Cty in Pennsylvanien, von Beck[17]) des von Diana in New-York, von Whitney[18]) des aus der Cliff Mine am Oberen See in Nord-Amerika, von Bunce[19]) des von Grenville in Canada, von Winkler[20]) des von Auerbach an der Bergstrasse, von Hampe[21]) ebendaher. Ausser Kalk enthält er noch geringe Mengen von Magnesia, Eisen- und Manganoxydul.

Nach Daubrée bilden sich beim Erhitzen von Kalk in Chlorsiliciumdampf Krystalle von Wollastonit; Deville hält diese Angabe aber für nicht richtig.

Der Wollastonit bildet selten deutliche Krystalle, welche nach C. Rammelsberg[22]) mit denen des Augit sich übereinstimmend finden lassen und sehr flächenreich, gewöhnlich tafelartig durch die vorherrschend ausgedehnten Querflächen sind, parallel denen und parallel den Basisflächen er spaltbar ist. Die Spaltungsflächen schneiden sich unter 69° 48′. Er findet sich gewöhnlich derb, mit schaliger, körniger, stengliger bis fasriger Absonderung, hat unebenen Bruch, ist vorherr-

[1]) Dessen Beitr. Bd. III, S. 291. — [2]) Dessen Untersuch. S. 363. — [3]) Dessen Traité T. II, p. 219. — [4]) Gilb. Annal. Bd. LXXII, S. 71. — [5]) Schweigg. Journ. Bd. XXXIII, S. 368. — [6]) K. Vet. Acad. Handl. 1838, S. 186. — [7]) Sill. Amer. Journ. Vol. IV, p. 320. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 469. — [9]) Schweigg. Journ. Bd. XLVII, S. 246. — [10]) Rammelsb. Handb. der Mineralch. S. 449. — [11]) Oefv. V. Ac. Förh. 1844, S. 92. — [12]) Pogg. Annal. Bd. LXXVII, S. 265. — [13]) Rammelsb. Handb. d. Mineralch. S. 449. — [14]) Phil. Mag. Vol. IX; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 474. — [15]) Journ. Ac. Nat. Sci. Philad. Vol. II, p. 182. — [16]) Annal. of Phil. 1827. — [17]) Min. N. Y. S. 271. — [18]) Bost. Journ. Nat. Hist. Vol. V, p. 486. — [19]) Dana Syst. of Min. 4 edit. p. 157. — [20]) Kenngott Uebers. 1844 bis 1849, S. 153. — [21]) Berg- u. hüttenm. Ztg. Bd. XX, S. 267. — [22]) Pogg. Annal. Bd. CIII, S. 282.

schend weiss oder grau, auch gelb, roth bis braun, halbdurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat perlmutterartigen Glasglanz auf den Spaltungsflächen, ist spröde, hat die Härte = 4,5 bis 5,0 und das specif. Gewicht = 2,7 bis 2,9. Durch Reibung und Erwärmen phosphorescirt er. Vor dem Löthrohre schmilzt er schwierig zu halbdurchsichtigem Glase, mit Borax und Phosphorsalz giebt er klare Gläser, in letzteren ein Kieselskelett bildend; in Salzsäure ist er auflöslich, Kieselgallerte bildend. *K.*

Wolle, philosophische, *Lana philosophica*, hiess bei den Alchemisten des Mittelalters das in kleinen lockeren Flocken durch Verbrennen des dampfförmigen Metalls erhaltene Zinkoxyd.

Wolle, thierische[1]. Die Wolle gehört ihrem histologischen Charakter nach zu den Horngeweben. Als die chemische Grundlage aller dieser Gewebe betrachtet man das Keratin d. h. den Rückstand, welchen man erhält, wenn man Horngebilde mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpft. Das Keratin steht in naher Beziehung zu den Albuminaten, es ist ein sogenanntes Albuminoid, allein es kann als ein chemisches Individuum nicht wohl angesehen werden, denn seine Elementarzusammensetzung zeigt, sowie es aus den verschiedenen Horngebilden dargestellt wird, nicht unerhebliche Schwankungen. Scherer analysirte die mit Wasser, Alkohol und Aether erschöpfte Wolle und fand in derselben 50,65 Proc. Kohlenstoff, 7,03 Proc. Wasserstoff, 17,71 Proc. Stickstoff und 24,61 Proc. Sauerstoff und Schwefel, während andere Horngebilde in derselben Weise behandelt 52 bis 54 Proc. Kohlenstoff, 6,2 bis 7,3 Proc. Wasserstoff und 16 bis 18 Proc. Stickstoff gaben. Auch der Schwefelgehalt der Horngewebe ist ein sehr verschiedener; er fehlt wie es scheint keinem derselben und ist durchschnittlich höher als jener der eigentlichen Albuminate.

Das allgemeine chemische Verhalten der Wolle ist folgendes: Kaltes Wasser ist ohne alle Einwirkung, kochendes bewirkt Erweichung und Auflockerung; Alkohol und Aether nehmen daraus Fett auf, Essigsäure zeigt keine oder nur sehr geringe Einwirkung. Concentrirte Schwefelsäure greift die Wolle in der Kälte wenig an, beim Erwärmen findet Aufquellung und beim Kochen völlige Lösung statt. Kocht man Wolle längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so findet Zersetzung statt; man erhält als Producte etwa 3 Proc. Tyrosin, viel Leucin, Ammoniak und flüchtige Fettsäuren, worunter Propionsäure (Gorup-Besanez). Salzsäure färbt sich mit Wolle gekocht blau oder violett, erst bei längerem Kochen findet wirkliche Lösung statt. Salpetersäure färbt die Wolle gelb, besonders schnell beim Erwärmen und löst sie nach längerem Kochen unter Entwickelung von Stickoxyd zu einer gelben Flüssigkeit. Endproduct der Einwirkung ist Oxalsäure. Fixe Alkalien,

[1] Literatur: Schlossberger, Allgem. u. vergl. Thierchemie, S. 265 u. ff. — Gorup-Besanez, Physiol. Chemie S. 592 u. ff. — Bolley, Hand. der chem. technisch. Untersuch. 2. Aufl. S. 428. — Chevreul, Compt. rend. 1840. Première Série N. 16; Compt. rend. 1842 Mai p. 783; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 57; Revue scientif. et industr. T. II, ; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXII, S. 227. — Mulder, physiol. Chem. Bd. II, S. 570. — J. Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 54. — v. Bibra, ebendas. Bd. XCVI, S. 295. — v. Gorup-Besanez, ebendas. Bd. LXVI, S. 321; Bd. CXVIII, S. 230. — Grothe, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 420. — Lassaigne, Journ. de chim. mod. T. XIX, p. 562.

besonders Natronlauge längere Zeit mit Wolle digerirt, entziehen derselben einen Theil ihres Schwefels, der zum Theil als Schwefelkalium in Lösung geht, während die Wolle sich in eine Gallerte verwandelt, die in starker Lauge in der Kälte unlöslich ist, sich aber nach Entfernung der Lauge in Wasser zu einer alkalischen Flüssigkeit löst. Versetzt man letztere mit wenig Essigsäure, so entsteht ein weisser käsiger Niederschlag, der sich in viel Wasser zu einer schleimigen Flüssigkeit löst. Setzt man Essigsäure in kleinem Ueberschusse hinzu, so entsteht ein Niederschlag, der sich weder in Wasser noch Alkohol löst, wohl aber in warmer Essigsäure. In der essigsauren Lösung bewirkt Ferrocyankalium einen Niederschlag.

Chevreul zog aus seinen Versuchen den Schluss, dass es möglich sei, der Wolle den Schwefel durch oftmalige Behandlung mit $^1/_5$ ihres Gewichtes Kalk und 40 Thln. Wasser vollständig zu entziehen, ohne dass dabei ihre Structur verändert werde. Dies scheint aber nach den Beobachtungen Grothe's nicht der Fall zu sein. Er fand nämlich, dass die Entschwefelung der Wolle ohne Veränderung der Faser niemals eine vollständige sei, und dass selbst dann, wenn unter Anwendung starker Alkalien die Structur der Wolle völlig zerstört wird, in dem Rückstande immer noch ein kleiner Schwefelgehalt nachgewiesen werden könne. Chevreul hatte ausserdem die Vermuthung ausgesprochen, dass der Schwefel der Wolle nicht in dem eigentlichen Gewebe derselben sondern in einer der Wolle nur beigemengten Substanz enthalten sei. Grothe's Versuche sind aber dieser Ansicht nicht günstig und Letzterer hebt mit Recht hervor, dass dieselben es nahe legen, den Schwefel in der Wolle in einer doppelten Form anzunehmen, in einer nur locker und in einer sehr innig gebundenen. Der nur locker gebundene und sehr leicht zu entfernende Schwefelantheil dürfte auf eine beigemengte Substanz zu beziehen sein, jener aber, welcher aus der Wolle nur mittelst der stärksten Agentien und selbst da nicht vollvollständig entfernt werden kann, dürfte wohl dem Gewebe als solchem eigenthümlich sein. So wie dem Horn, kann nach den Angaben früherer Beobachter auch der Wolle ein Theil des Schwefels schon durch blosses Kochen mit Wasser entzogen werden. Grothe konnte diese Angaben nur insofern bestätigen, als bei der Anwendung von Fluss- oder Brunnenwasser d. h. Wasser, welches Salze enthält, allerdings eine geringe Schwefelwasserstoffentwickelung stattfindet, durchaus nicht aber, wenn man die Wolle mit destillirtem Wasser kocht.

Quantitative Schwefelbestimmungen der Wolle wurden von Chevreul, Mulder, von Bibra und Grothe ausgeführt. Chevreul fand 1,78 Proc., Mulder etwas mehr, v. Bibra 0,8 bis 0,9 Proc. und endlich Grothe als mittleren Werth verschiedener Bestimmungen mit verschiedenen Wollsorten ausgeführt 2,31 Proc. Als Minimum fand er 1,3 Proc., als Maximum 3,4 Proc. Im Allgemeinen scheint der Schwefelgehalt der Wolle mit der Stärke und der Kräuselung der Wollhaare in einem Verhältnisse zu stehen.

Ausserdem liegen noch quantitative Bestimmungen über den Gehalt der Wolle an Wasser, Asche und Kieselerde vor. Der Wassergehalt der Wolle beträgt nach Maumené und Grothe 13 bis 16 Proc., wovon beim Trocknen an der Luft nur etwa 6 bis 7 Proc. fortgehen; aus feuchter Luft nimmt die Wolle sehr rasch wieder eine beträchtliche Wassermenge auf, nach Grothe's Versuchen pro Stunde etwa 0,02 Proc.

In 100 Thln. der bei 110°C. getrockneten Wolle fand v. Gorup-Besanez 3,23 Thle. Asche, worunter 0,29 Kieselerde, demnach in 100 Thln. der Asche 8,3 Thle. Kieselerde.

Die Unterscheidung thierischer Wolle von pflanzlichen Fasern, wie sie in der Praxis zuweilen nöthig wird, bietet, wenn es sich nur um die Unterscheidung von pflanzlichen Geweben: Baumwolle und Leinen handelt, keine Schwierigkeit dar. Die gewöhnlichen chemischen Proben sind die Verbrennungsprobe, die Probe mit Aetznatron, mit Salpetersäure, Salpeter-Schwefelsäure (Peltier), Pikrinsäure, Bleioxyd-Natron (Lassaigne) und endlich Kupferoxyd-Ammoniak. Bei der Verbrennungsprobe wird ein aus dem Gewebe gezogener Faden angezündet, wobei thierische Fasern eine aufgeblähte glänzende und schwer verbrennliche Kohle und nach vollkommener Verbrennung reichlich Asche geben; die aufsteigenden Dämpfe riechen nach verbranntem Horn und bräunen Curcuma. Pflanzenfasern dagegen geben unter lebhaftem Brennen eine Kohle von der Form des Fadens, wenig Asche und brenzlich-säuerlich riechende Dämpfe, welche Lackmus röthen. — Kocht man das fragliche Gewebe mit Kali- oder Natronlauge von ungefähr 8 Proc. Alkaligehalt (1,04 bis 1,05 specif. Gew.), so löst sich die Thierfaser auf, Pflanzenfaser dagegen wird nur wenig angegriffen. Salpetersäure mit dem Gewebe gekocht, färbt Wolle und in etwas schwächerem Grade auch Seide gelb, nicht aber Baumwolle und Leinewand. Aehnlich wirkt Salpeter-Schwefelsäure. Taucht man 12 bis 20 Minuten lang die fraglichen Stoffe in eine Lösung aus gleichen Volumina concentrirter Salpetersäure und englischer Schwefelsäure und wäscht sie dann mit viel Wasser ab, so wird Wolle gelb oder braun, während Ziegenhaare oder Seide gänzlich gelöst werden. Die Farbe der Pflanzenfasern wird nicht verändert und ihre Substanz äusserlich wenig angegriffen; sie haben dann aber nach dem Trocknen die Leichtentzündlichkeit der Schiessbaumwolle. Taucht man das zu untersuchende Gewebe in eine alkoholische Lösung von Pikrinsäure, so wird es, wenn es ein thierisches ist: Seide oder Wolle bleibend gelb gefärbt, während pflanzliche Fasern: Baumwolle und Leinen die Farbe nicht annehmen. — Bei weissen Stoffen kann auch die Lassaigne'sche Probe benutzt werden: man taucht das zu prüfende Zeug in eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatron (Bleizuckerlösung mit so viel Natron versetzt, dass der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder löst); Wolle und Haare werden in Folge des Schwefelgehalts dadurch braun gefärbt, Seide nicht, und ebenso wenig Pflanzenfasern; diese Reaction kann demnach zur Unterscheidung von Seide und Wolle dienen. — Eine Lösung endlich von Kupferoxyd-Ammoniak lässt Seide und Wolle ganz unverändert, löst aber Baumwolle und Leinewand auf. Nicht jedes Kupferoxyd-Ammoniak ist übrigens gleich wirksam. Das wirksamste Präparat erhält man durch Auflösen von solchem Kupferoxydhydrat, welches aus einer vorher mit etwas Ammoniak versetzten Kupferlösung in wässerigem Ammoniak durch Kali oder Natron gefällt wurde. *G.-B.*

Wollgras, syn. Eriophorum vaginatum L. (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 820).

Wolnyn, syn. Baryt (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 679).

Wolverlei, *Arnica montana* L. Die Blüthen von *Arnica montana*

L. geben beim Destilliren mit Wasser nach Heyer ein blaues nach Zeller ein bläulichgrünes oder gelblichgrünes Wolferleiöl oder Arnicaöl von eigenthümlichem kamillenähnlichen Geruch; es reagirt schwach sauer, erwärmt sich schwach mit Jod, wird durch Salpetersäure zersetzt und löst sich in 10 bis 60 Thln. absolutem Alkohol; die trübe Lösung wird erst beim Erwärmen vollständig klar; es löst sich in 100 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht.

Nach Perretti's [1]) Angabe soll bei der Destillation von Arnicablumen mit wässrigem Alkali ein flüchtiges eigenthümliches Alkaloid übergehen. Hesse [2]) fand in dem so erhaltenen Destillat nur Ammoniak mit Spuren von Trimethylamin.

Die Wurzeln von *Arnica montana* L. geben beim Destilliren mit Wasser ein flüchtiges gelbliches Oel von 0,98 bis 0,99 specif. Gewicht, das sich in jeder Menge absolutem Alkohol und in 2 Thln. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht löst. Das Oel löst Jod ohne Wärmeentwickelung, durch Salpetersäure wird es grasgrün bis gelbbraun. *Fe.*

Wongshy, Wongsky; Chinesische Gelbschoten. Ein aus China oder Batavia eingeführtes Färbematerial, zuerst von Stein [3]), später von v. Kurrer [4]), Orth [5]) u. A. untersucht.

Dieses Material besteht aus den Schoten einer Gentianee, nach Anderen einer *Gardenia* (*Gardenia grandiflora*) oder *Scitemenea*. Die einschaligen Kapseln sind lang und oval von verschiedener Grösse, sie sind röthlich gelb, ihr Geruch ist dem des Safrans ähnlich. Die Kapseln enthalten eine grosse Menge Samenkörner.

Der Wongshy enthält eine reichliche Menge eines gelben durch Wasser ausziehbaren Farbstoffs (s. unten), so dass 1 Thl. des Wongshy noch 60 Thle. Wasser beim Digeriren stark weingelb färbt; er enthält ausserdem Pektin, Schleim, Gerbsäure und etwas Fett. Der wässerige Auszug von Wongshy ist im concentrirten Zustande feurigroth, wenn verdünnt gelb. Die alkoholische Lösung ist feuerroth.

Der wässerige Auszug von Wongshy wird am besten mit lauwarmem Wasser bereitet; durch Kochen mit Wasser dargestellt, polarisirt er beim Erkalten. Die wässerige Lösung enthält Pektin, welches sich durch Zusatz von Alkohol oder von überschüssigem Aetznatron abscheidet, sowie nach Zusatz von wenig kaustischem Natron und Uebersättigen mit Säure. In der Lösung bleibt der Farbstoff, der noch nicht rein abgeschieden ist; nach Stein ist er eine schwache in Wasser und Alkohol lösliche Säure, welche mit den Alkalien und Erdalkalien gelbe Verbindungen bildet; diese geben mit Säuren versetzt einen rothen aus dem gelben entstandenen Farbstoff, der in Wasser unlöslich, in Alkohol oder Aether wenig löslich ist.

Der Farbstoff ist von Mayer [6]) dargestellt und untersucht, von Rochleder näher untersucht und von ihm als Crocin (s. d. Art. 2te Aufl. Bd. II, 3, S. 226) beschrieben; wie der Name andeutet, ist nach ihm dieser Farbstoff des Wongshy identisch mit dem Farbstoff des Safrans, welchen Quadrat darstellte (s. d. Art. Bd. VII, S. 51);

[1]) Bullet. della corresp. scient. di Roma. No. 30, 1861. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIX, S. 254. — [3]) Polyt. Centralbl. 1849, S. 1153; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVIII, S. 329. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXIX, S. 221. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 10; Pharm. Centralbl. 1854, S. 897. — [6]) Aus: Bericht d. Wien. Akad. Bd. XXIV, S. 41; Bd. XXIX, S. 3. — Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 394; Bd. LXXIV, S. 1; Chem. Centralbl. 1858, S. 26 u. 465.

das Crocin giebt mit Säure zersetzt einen rothen in Wasser fast unlöslichen Farbstoff, das Crocetin (s. a. a. O. S. 227), welches schön goldgelb färbt.

Orth glaubt verschiedene Bestandtheile des Wongshy rein abgeschieden zu haben. Er zieht den Wongshy mit 40grädigem Alkohol aus, dampft die Flüssigkeit in einer Kohlensäureatmosphäre ein, und löst den Rückstand in Wasser, wobei Fett zurückbleibt; das Filtrat giebt mit Bleizucker einen Niederschlag der Farbstoff und Gerbsäure enthält, die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Salzsäure zuerst braune dann grüne Flocken (letztere entsprechen $C_{48}H_{25}O_9$). Der Bleiniederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, es bleibt dann eisengrünende Gerbsäure in Lösung, während der Farbstoff mit dem Schwefelblei niederfällt. Die Gerbsäure ist $C_{48}H_{28}O_{26} + 8HO$; mit Bleiessig giebt sie ein unlösliches Salz $6PbO . C_{48}H_{28}O_{26}$. — Durch Auskochen des Schwefelbleies mit Alkohol und Abdampfen bei Abschluss der Luft wird ein Extract erhalten, dem Aether einen rothgelben harzigen Farbstoff entzieht $= C_{80}H_{49}O_{31}$; der Rückstand hinterlässt mit absolutem Alkohol, der wenig aufnimmt, ausgekocht eine amorphe gelbe Masse $C_{40}H_{34}O_{25}$ (Orth).

Die Wongshyfrüchte enthalten 5 Proc. Asche; diese besteht in 100 Theilen aus: Kali 29,2, Natron 11,3, Kalk 12,0, Magnesia 3,5, Eisenoxyd 5,5, Schwefelsäure 0,9, Phosphorsäure 10,3, Kieselsäure 4,0, Chlor 0,5 (Stein).

Der Wongshy soll in China als Farbmaterial angewendet werden; nach Kurrer bestehen die Fruchtkerne aus eingetrocknetem Farbstoff, der gelb ähnlich wie Gummigutt aussieht, sich beim Kochen in Wasser vollständig löst, und als gelbe Saftfarbe gebraucht werden kann.

Stein [1]) hat ausführliche Versuche beschrieben über das Verhalten der Farbebrühe und das Färben mit diesem Färbematerial. Der mit lauwarmem Wasser bereitete Auszug von Wongshy wird durch Zusatz von kaustischem Alkali dunkler in Folge der Zersetzung von Zucker und Gerbstoff. Barytwasser und Kalkwasser bringen schon in der kalten Flüssigkeit gelbe Niederschläge hervor; Alaun, essigsaure Thonerde, essigsaures Zink und Bleiessig geben erst beim Kochen Niederschläge, diese sind gelb.

Der wässerige Auszug von Wongshy färbt Wolle und Seide unmittelbar schön gelb; Baumwolle muss zuerst gebeizt werden, am besten mit Zinnlösung. Die Farbe widersteht der Einwirkung von Seife; Alkalien machen sie gelb, Säuren mehr röthlich; dem Licht widersteht die Farbe nicht, am besten noch auf Seide. Die Farbe des Wongshy hat im Ganzen Aehnlichkeit mit der des Orleans. *Fe.*

Wonnegas oder **Lustgas**, syn. **Stickstoffoxydul** (s. Bd. VIII, S. 306).

Woodoil s. **Woodöl.**

Woodöl, Holzöl, Capivi-Balsam, Gurjun-Balsam, Gwegun-Balsam. Ein dem Copaivabalsam ähnlicher Körper kommt als *Woodoil* oder Gurjun-Balsam neuerdings von Calcutta nach London besonders für den pharmaceutischen Gebrauch. Es stammt von

[1]) A. a. O.

verschiedenen Dipterocarpus-Arten, nach Hanbury von *D. turbinatus* Gärtn., nach Roxburgh auch von *D. incanus*, *D. alatus* und *D. costatus*; nach einer Mittheilung, die Werner erhielt, von *D. laevis* (*Telia Gurgun Drury*). Diese Bäume finden sich in verschiedenen Theilen Ostindiens im Reiche der Birmanen in Tipperah und Chittagang (Pegu, Assam), auf den Malayen u. s. w. Der Balsam wird in Indien, China und dem indischen Archipel vielfach gewonnen. Nach Hanbury's [1]) Mittheilung wird dieser Balsam so erhalten (hauptsächlich von November bis Februar), dass in den Stamm des Baumes 30 Zoll über dem Boden ein breiter Einschnitt gemacht wird, dass man dann auf dem Boden Feuer macht bis der Einschnitt verkohlt ist; der Balsam fängt dann bald an zu fliessen; die besten Bäume liefern im Mittel jeder in einer Ernte 160 Liter.

Das Woodöl hat mit Copaivabalsam sehr grosse Aehnlichkeit, es ist nach Lowe und Hanbury trübe von einem grünlichen Harz, giebt filtrirt eine braune durchsichtige Flüssigkeit, bei reflectirtem Licht erscheint diese undurchsichtig und grünlich; aus dieser Fluorescenz, welche sich bei den durch Erhitzen aus Harzen gewonnenen Oelen zeigt, schliesst Hanbury, dass der Balsam erst durch Einwirkung der Hitze auf bestimmte Harze von *Dipterocarpus* entstanden sei. Der Gurjunbalsam schmeckt und riecht dem Copaivabalsam etwas ähnlich, er ist etwas dickflüssiger als Olivenöl, sein specif. Gewicht = 0,964; nach Werner ist er schwerer als Wasser.

Dieser Balsam ist nicht löslich in Wasser oder Essigsäure, er löst sich bis auf einige Flocken in absolutem Alkohol und Aether, Schwefelkohlenstoff, in Benzol und ätherischen Oelen vollständig und in jedem Verhältniss (er löst sich in 2 Thln. Alkohol von 0,796 nach Hanbury); in Weingeist von 75 Proc. löst er sich unvollständig. Er löst sich in Olivenöl zu einer klaren Flüssigkeit, giebt mit Gummischleim eine Emulsion, doch scheidet sich hier das ätherische Oel bald ab.

In wässeriger Kalilauge löst sich das Woodöl nur bei längerem Kochen, die Lösung ist aber trübe von ätherischem Oel. Alkoholische Kalilauge löst den Balsam leicht und vollständig. Natron löst den Balsam weniger leicht als Kali. Wässeriges Ammoniak giebt eine milchige Flüssigkeit; bei 5 Thln. Balsam auf 2 Thln. Ammoniak ist das Gemisch sehr dick, es verändert sich nicht beim Stehen. Mit $^1/_{16}$ gebrannter Magnesia wird der Balsam nicht fest, sondern die Base setzt sich beim Stehen ab. Ein Holzöl, welches Guibourt untersuchte, ward mit $^1/_{16}$ gebrannter Magnesia schnell fest, und die Mischung mit Ammoniak war im ersten Augenblick wohl undurchsichtig, ward dann sogleich flüssig und fast durchsichtig.

Der Gurjunbalsam zeigt die merkwürdige Eigenschaft, dass er in einer verschlossenen Flasche auf 110° C. nach Lowe, 130° C. nach Hanbury erwärmt sich trübt und gelatinirt, so dass besonders nach dem Erkalten beim Umkehren des Gefässes nichts ausfliesst; wird diese Masse dann gelinde erwärmt und geschüttelt, so wird sie wieder flüssig wie zuvor.

[1]) Hanbury, Pharm. Journ. and Transact. 1856 January, p. 321; Buchn. N. Repert. Bd. V, S. 97. — Martius, Ebendas. S. 100. — Guibourt, Ebendas. Bd. VI, S. 97. — Werner, Inaugural-Dissertation, Tübingen 1862; Erlenmeyer's Zeitschrift 1862, S. 588.

Beim Eintrocknen an der Luft hinterlässt der Balsam einen glänzenden durchsichtigen grünroth fluorescirenden Rückstand, der sich in Aether und Alkohol leicht löst, die Lösung ist nicht klar und zeigt sich nicht mehr fluorescirend.

Beim Schütteln des Balsams mit Chlorwasser wird er dicker und färbt sich stärker grün, während die braune Färbung verschwindet. Jod bildet mit dem Balsam ohne Verpuffung zu zeigen eine schwarzbranne Masse. Schwefelsäure verkohlt den Balsam unter Entwickelung von schwefliger Säure, wobei er sich zuerst roth färbt; bei Zusatz von Salpetersäure tritt die Zerstörung rasch ein. Mit Salpetersäure allein gekocht giebt der Balsam ein gelbes Harz.

Der Balsam ist kein einfacher Körper, sondern ein Gemenge hauptsächlich von Harz mit ätherischem Oel; nach Lowe enthält er 34 Harz, 65 flüchtiges Oel und 1 Thl. Wasser und Essigsäure; das Oel ist nach ihm gleich dem des Copaivabalsams, das Harz ist hart.

Werner erhielt aus dem Harz 1. ätherisches Oel, 2. in wässerigem Ammoniak lösliche Harzsäure Gurjunsäure genannt, und 3. einen Rückstand der sich in alkoholischer Kalilauge löst.

1. Nach Werner giebt der Balsam bei der Destillation mit Wasser höchstens 20 Proc. Oel. Für sich über freiem Feuer destillirt steigt dies Oelquantum viel höher, selbst bis gegen 70 Proc. Das Oel ist hier aber dann nicht mehr Educt, sondern es ist dann grösstentheils ein schwach gelblich gefärbtes sauer reagirendes Brenzöl durch Zersetzung des Harzes entstanden. Der dabei bleibende Rückstand ist ein nicht sprödes colophoniumartiges Harz, das sich in Alkohol und Aether löst.

Das durch Destillation des Gurjunbalsames mit Wasser erhaltene Oel ist $C_{40}H_{32}$, es ist also dem Terpentinöl polymer. Es riecht wie der Balsam, etwas intensiver und ätherischer als Copaivabalsamöl; es hat ein specif. Gewicht von 0,9044 bei 15° C., sein Rotationsvermögen ist —10°; es siedet bei 255° C. und das specif. Gewicht des Dampfes = 9,40 (entsprechend 4 Vol.) Mit Chlorwasserstoffgas gesättigt, bildet sich eine dicke braungelbe camphorähnlich riechende Flüssigkeit, die sich leicht in Aether löst. Ein krystallisirbarer Körper konnte nicht erhalten werden.

Wird der Balsam unter Zusatz einer geringen Menge Chlor oder Chlorkalk oder von saurem chromsauren Kali destillirt, so zeigt das ätherische Oel eine schön blaue Farbe.

2. Aus dem nach dem Abdestilliren des Oels bleibenden Harz lässt sich durch Kalilauge ein saures Harz ausziehen. Um es rein zu erhalten wird der Rückstand mit Kalilauge gekocht, dann mit überschüssigem Salmiak versetzt und filtrirt. Salzsäure fällt aus der ammoniakalischen Lösung dicke gelbliche Flocken von Gurjunsäure, deren Zusammensetzung $C_{44}H_{34}O_8$ ist. Durch Auflösen in Aether und Verdunsten wird es in festen Krusten erhalten, aus Alkohol scheidet es sich in farblosen und undurchsichtigen krümlichen Massen ab. Diese Säure löst sich leicht in Alkohol und Aether, die Lösung reagirt sauer und löst sich langsam in Benzol, schwierig in Schwefelkohlenstoff, ist unlöslich in Wasser und in Weingeist von 75 Proc. Sie wird zersetzt durch concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure. Die Gurjunsäure schmilzt bei 220° C., sie erstarrt bei 180° C., siedet bei 260° C. und destillirt dabei über. Wie es scheint ist das Destillat verändertes Harz, es giebt beim Erkalten eine amorphe Masse.

Die Gurjunsäure bildet mit den Alkalien lösliche Salze.

Das Barytsalz, $3 BaO . HO . 2 (C_{44} H_{32} O_6)$, ist weiss amorph, es löst sich in geringer Menge in reinem Wasser. Salmiakhaltendes Wasser fällt es aus der Lösung.

Das Kalisalz, $2 KO . C_{44} H_{32} O_6$, krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, die sehr hygroskopisch sind.

Das Kalksalz, $2 CaO . C_{44} H_{32} O_6$, verhält sich dem Barytsalz gleich.

Das Kupfersalz, durch Fällen erhalten, ist zuerst azurblau, wird aber schnell chromgrün, welche Farbe dann constant bleibt.

Das Silbersalz, $2 AgO . C_{44} H_{32} O_6$, bildet weisse Flocken, die am Licht sich schwarz färben, es löst sich wenig in reinem Wasser, durch Salmiak wird es aus dieser Lösung gefällt.

3. Das in Ammoniak nicht lösliche Harz des Balsams löst sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge. Die durch Kochen von ätherischem Oel befreite Lösung ist klar; mit Kalisalz gefällt giebt sie eine weisse amorphe Masse, welche ein im Aether schwer lösliches und ein leicht lösliches Salz enthält. Die unlösliche Verbindung bleibt als staubiges Pulver zurück, die leicht lösliche Verbindung bleibt beim Verdampfen des Aethers als gelatinöse Masse, die zu goldgelben oder braunrothen spröden Lamellen austrocknet.

Der Gurjunbalsam soll in Ostindien von den Eingeborenen als Firniss beim Anstrich für Häuser und für Hausgeräthe, für Schiffe u. s. w. benutzt werden; er soll auch als Arzneimittel statt des Copaivabalsams empfohlen werden. Wenn der Woodöl-Balsam seinen äussern Eigenschaften nach dem Copaivabalsam sehr ähnlich ist, so lässt er sich durch seine Farbe und Fluorescenz, sicherer durch sein Verhalten gegen Alkohol, Ammoniak und Magnesia unterscheiden, nach Guibourt auch dadurch dass Copaivabalsam nach dem Abdestilliren des Oels ein Weichharz hinterlässt, Gurjunbalsam aber nur Hartharz.

Fe.

Woorara, Woorali, Wourali, syn. Curare (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 271).

Wootz. Echter ostindischer oder persischer Damaststahl. Dieser durch seine Härte berühmte Stahl kommt ursprünglich aus Ostindien; er enthält neben Kohlenstoff geringe Mengen fremder Metalle, wie nachstehende Tabelle zeigt.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Chem. geb. Kohlenstoff	1,336	1,281 (1. u. 2. zusammen)	0,96	1,125	0,856	0,99
Graphit	0,312					
Silicium	0,043	—	—	—	—	—
Mangan	—	0,218	Spur	Spur	Spur	Spur
Nickel	—	0,079	0,01	0,140	9,393	Spur
Wolfram	—	0,052	—	Spur	Spur	Spur
Aluminium	—	—	—	—	—	—
Kupfer	—	—	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	—	—	—
Arsen	—	—	—	—	—	—

	7.	8.	9.	10.	11.	12.
Chem. geb. Kohlenstoff / Graphit	1,089	1,80	1,300	0,776	1,131	1,50
Silicium	—	—	—	—	0,500	0,600
Mangan	0,070	0,14	Spur	Spur	—	—
Nickel	0,070	0,16	0,210	—	—	—
Wolfram	0,100	Spur	Spur	Spur	—	—
Aluminium	—	—	—	—	0,055	—
Kupfer	—	—	—	—	0,300	—
Schwefel	—	—	—	—	0,014	0,175
Arsen	—	—	—	—	—	0,036

1. Indischer Wootz nach Henry; 2. und 3. Wootzkönig aus Konstantinopel, nach Luynes; 4. und 5. Wootz aus Persien; 6. Wootz von Aleppo; 7. ausgeschmiedeter orientalischer Damast; 8. grosse Klinge eines indischen Dolches; 9. persische Klinge; 10. alte Damastklinge, vergoldet; 11. Damaststahl von Slatonet nach Iwanoff; 12. Wootz.

Man nahm nach den Analysen von Faraday an, dass der Wootz Aluminium als wesentlichen Bestandtheil enthalte, und Faraday und Stodart[1]) versuchten einen dem Wootz ähnlichen Stahl durch Zusammenschmelzen von Thonerde mit weissem Roheisen und hinreichend Gussstahl darzustellen. Karsten fand kein Aluminium, dagegen etwas Titan neben Silicium und Phosphor.

Der echte Wootz wird in Ostindien aus sandförmigem Magneteisenstein dargestellt. Das Erz wird in einem kleinen Stückofen mit Holzkohlen, trockenem Kuhdünger und etwas Holz auf geschmeidiges Eisen verschmolzen; nach beendigter Operation lässt man den Ofen abkühlen und findet nach dem Aufbrechen eine Luppe von etwa 40 Pfd. reinem hämmerbaren durch Schlacke verunreinigtem Eisen. Dieses wird zur Schweisshitze gebracht und durch Aushämmern in passende Form gebracht. Es verbrennt hierbei sehr viel Eisen, so dass nur 12 Proc. sehr reines Stabeisen erhalten wird. Das Eisen wird nun in kleine Stücke geschrotet und etwa 1 Pfd. Eisen mit einer gewissen Menge trockener Holzspäne von *Cassia auriculata* und einem Paar grüner Blätter von *Asclepias gigantea* oder *Convolvulus longifolius* in einem von geschlämmtem Thon verfertigten Tiegel gebracht, der durch eingestampften Thon genau geschlossen wird. Nach dem Trocknen werden nun mehrere solcher Tiegel in einem Gebläseofen $2^1/_2$ Stunden sehr heftig geglüht. Nach dem Erkalten des Ofens werden die geschmolzenen Stahlklumpen (*vuttoms*) aus dem Ofen genommen, in einem Gebläseofen anhaltend geglüht, um etwas Kohlenstoff abzuscheiden, und dann unter Handhämmer ausgeschweisst. Es ist wesentlich, hierbei die rechte Temperatur zu treffen, weil der Stahl zu stark erhitzt beim Hämmern zerbröckelt, bei zu niederer Temperatur aber hart und spröde wird. Das Härten der Damascenerklingen soll an der Luft geschehen, indem die glühenden Klingen an einem Rad befestigt und dieses dann schnell gedreht wird.

Der Wootz ist sehr fest, hat ein specif. Gewicht von 7,727 bei 17° C., er giebt mit Säuren geätzt schöne Zeichnungen, was nach Bréant daher rührt, dass hier zwei verschiedenartige Carburete in einander kry-

[1]) Gilbert's Annal. Bd. LXVI, S. 169.

stallisirt sind; die Säuren greifen die einen mehr an und bringen Vertiefungen hervor, in welchen der Kohlenstoff durch Auflösen des Eisens blossgelegt ist; diese tieferen dunklen Theile bringen dann mit den mehr erhabenen helleren Eisentheilen mehr oder weniger feine eigenthümliche Zeichnungen hervor.

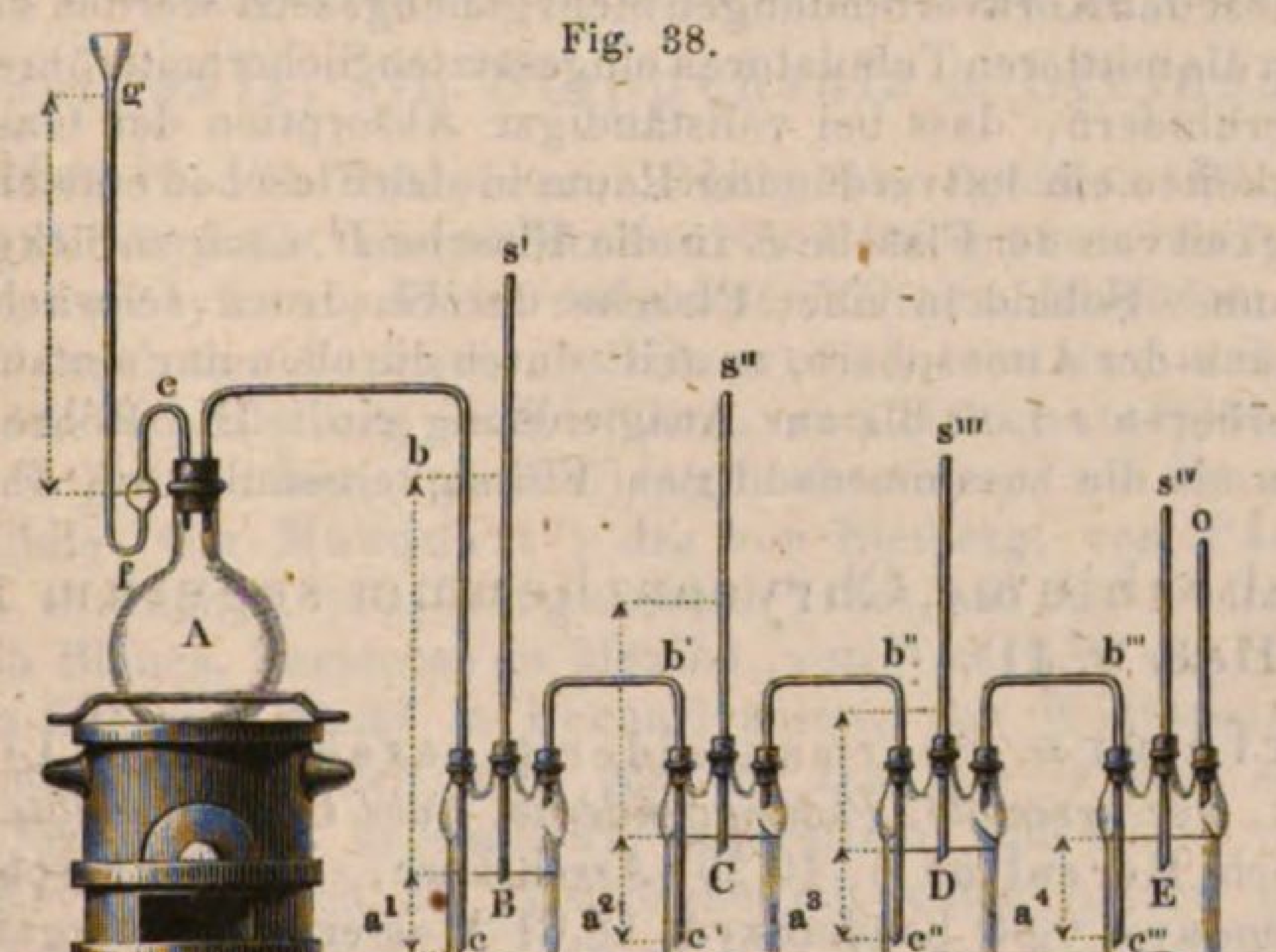
Künstlich hat man den Wootz nachzuahmen gesucht durch Schmelzen von 100 Thln. Stabeisen mit 2 Thln. Lampenruss (Bréant), oder durch Schmelzen von Stahl mit Wolfram (s. Wolframstahl unter Wolframlegirungen S. 763), oder durch Schmelzen von Stabeisen mit Kohle, Nickel, Wolfram- und Manganverbindungen (Luynes).

Der gewöhnliche »Damast« wird durch Zusammenschweissen von Stücken Stabeisen und Stahl erhalten; nach dem Ausstrecken zeigen sich beim Anätzen mit Säuren durch dunklere und hellere Färbung die Theile des Stahls und des weicheren Eisens [1]) neben einander.

Fe.

Woulf'scher Apparat [2]). Als Woulf'sche Flaschen bezeichnet man mit zwei oder drei Hälsen versehene Flaschen. Häufig werden mehrere derselben zusammengestellt als „Woulf'scher Apparat". Dieser dient besonders um Gase zu waschen und in Flüssigkeiten zu lösen. In Fig. 38 mündet der das Gas einleitende Schenkel der Röhre nahe am Boden der Flasche *B*, die von hier das Gas ableitende Röhre

Fig. 38.



reicht nur eben in den Hals von *B* und ist schief abgeschnitten, damit aufspritzende oder sich condensirende Feuchtigkeit leicht zurück tropfen können. Der Apparat verliert viel von seiner Zerbrechlichkeit, wenn man die horizontalen Stücke der zweimal rechtwinklig gebogenen Verbindungsröhren zerschneidet und durch Einschaltung einer vulcanisirten Kautschukröhre verbindet. Statt Pfropfen von Kork wendet man sehr zweckmässig solche von massivem vulcanisirten Kautschuk an. Sie lassen sich mit scharfen nassgemachten Korkbohrern ebenso gut mit Löchern versehen, wie Korke und sind fast unzerstörbar, nur muss man nach dem

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. XXIX, S. 375; Bd. XXX, S. 317; Bd. CXXVI, S. 33 u. 367. — [2]) Löwe, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 347 u. Bd. CXLVIII, S. 398. — Anthon, ebendas. Bd. CLIV, S. 144. — Jacquelain, Bd. CXXX, S. 414. — Taupenot, Bd. CVII, S. 39.

Gebrauch sie aus dem Tubulus nehmen, von den Röhren abziehen und in Wasser werfen. Sie schliessen auf nicht ganz gleichen Tubulus und um nicht ganz gleich dicke Röhren doch wegen ihrer grossen Elasticität leicht luftdicht. In den meisten Fällen kann man statt der tubulirten Flaschen gewöhnliche etwas weithalsige Flaschen mit zwei- oder dreifach durchbohrtem Kork nehmen. Löwe's Vorschlag, eingeriebene Glasstopfen mit eingeschmolzenen Röhren anfertigen zu lassen, ist sehr kostspielig, macht den Apparat zerbrechlich und wenn eine Röhre zerbrochen, unvollständig. Anthon's Apparat, aus mehreren ineinander gesteckten Röhren gebildet, kann, da der Kork mit der Flüssigkeit in Berührung ist, dieselbe dadurch leicht verunreinigt wird und schlecht herausgenommen werden kann, etwa als Waschflasche dienen. Jacquelains' Apparat besteht aus einem äusseren Cylinder, einem hineingestellten inneren, einem dritten mit dem Boden nach oben gerichtet über den inneren gestülpt. Doppelt Uförmig gebogene Röhren führen das Gas durch die im inneren Cylinder befindliche Flüssigkeit unter den umgestülpten, in dem oben eine Uförmige Röhre mündet, welche das Gas abführt. Der Zweck ist jede Dichtung zu umgehen. Taupenot benutzt Quecksilber, um luftdichte bewegliche Verbindungen der Röhren zu bewerkstelligen. Alle diese Vorschläge bleiben weit hinter der Zusammensetzung mit Kautschukpfropfen zurück und werden selbst den Korkverbindungen nicht gleichgesetzt werden können [1]).

Die in die mittleren Tubulaturen eingesetzten Sicherheitsröhren $s' s'' s'''$ Fig. 38 verhindern, dass bei vollständiger Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten ein luftverdünnter Raum in den Flaschen entstehen, und die Flüssigkeit von der Flasche *E* in die Flasche *D* u. s. f. zurückgedrückt werden kann. Sobald in einer Flasche der Gasdruck schwächer wird als der Druck der Atmosphäre, so tritt durch die eben nur eintauchenden Sicherheitsröhren *s* Luft bis zur Ausgleichung ein. Die Röhre s' muss länger sein als die zusammenaddirten Flüssigkeitssäulen a^2, a^3 und a^4.

V.

Wucherblume, Chrysanthemum segetum L. (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 11).

Würfelerz, Pharmakosiderit, hexaëdrischer Lirokon-Malachit, *Fer arseniaté*, *Pharmacosidérite*, *Cube Ore*, *Arseniate of Iron*, enthält nach Berzelius [2]) 40,20 Arsensäure, 2,53 Phosphorsäure, 37,82 Eisenoxyd, 0,65 Kupferoxyd, 18,61 Wasser, 1,76 Bergart. Derselbe krystallisirt tesseral und die meist kleinen Krystalle zeigen vorherrschend das Hexaëder, zum Theil auch Combinationen desselben mit anderen, auch tetraëdrisch-hemiëdrischen Gestalten; selten findet er sich derb und krystallinisch-körnig abgesondert. Die unvollkommenen Spaltungsflächen entsprechen den Flächen des Hexaëders, der Bruch ist muschlig bis uneben. Vorherrschend grün, oliven- pistacien- gras- oder smaragdgrün, oder ins Gelbe bis Braune, glasartig glänzend, auf den Krystallflächen mehr in Demant- auf den Bruchflächen mehr in Wachsglanz neigend, halbdurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend; Strichpulver hellgrün bis strohgelb. Härte = 2,5, specif. Gewicht = 2,9 bis 3,0. Wenig spröde, pyroelektrisch. Vor dem Löthrohr auf

[1]) Einige andere Abänderungen der Woulf'schen Apparate s. Art. Tubulatur Bd. VIII, S. 104 u. Art. Sicherheitsröhre Bd. VII, S. 854.

[2]) Dessen Jahresber. 1824, S. 156.

Kohle leicht schmelzbar, starken Arsenrauch entwickelnd, in der Reductionsflamme geschmolzen eine metallisch glänzende magnetische Schlacke gebend; im Glaskolben erhitzt entwickelt er Wasser und wird roth. In Salzsäure ist er löslich; von Kalilauge wird er schnell röthlichbraun gefärbt und grösstentheils zersetzt. Das seltene Mineral findet sich am schönsten auf Kupfererzgängen in Cornwall, auf das sich auch die obige Analyse bezieht. *K.*

Würfelsalpeter, Nitrum cubicum, syn. für salpetersaures Natron (s. Bd. VII, S. 162).

Würfelschiefer s. unter Thonschiefer.

Würfelspath, syn. Anhydrit.

Würfelstein, syn. Boracit.

Würfelzeolith, syn. Chabacit und Analcim.

Würze heisst die durch Einmeischen von Malz oder von anderen stärkmehlhaltenden Substanzen erhaltene Extractlösung; so ist die Bierwürze die von den Trebern abgelassene Lösung von Malzextract (s. unter Bier, Brauen, 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1041); bei der Branntweinbrennerei ist die fertige Meische ein Gemenge von Würze mit den Trebern (s. unter Spiritusfabrikation Bd. VIII, S. 126).

Wüstensalz, syn. Steppensalz s. Steinsalz.

Wulfenit, Gelbbleierz, Bleigelb, gelber Bleispath, Molybdänbleispath, molybdänsaures Blei, pyramidaler Bleibaryt, Bleimolybdat, *Plomb molybdaté, Mélinose, Molybdate of Lead*, $PbO . MoO_3$ nach den Analysen von Klaproth [1]), von Rammelsberg [2]) corrigirt des von Bleiberg in Kärnthen, von Hatchett [3]) ebendaher, von Göbel [4]) ebendaher, von Melling [5]) ebendaher, von Domeyko [6]) des aus Chile, von Macquart [7]) des von Bleiberg, von Parry und Brown [8]) ebendaher, von Bergemann [9]) des aus der Grube Azulaques bei la Blanca, Zacatecas in Mexiko, von Smith [10]) des von Phönixville in Chester County in Pennsylvanien, von Wittstein [11]) des von Garmisch in Bayern und von H. Deville [12]) des aus dem Banat. Der Wulfenit krystallisirt quadratisch und bildet oft tafelförmige Krystalle durch die Basisfläche mit einer spitzen quadratischen Pyramide P, deren Endkanten 99° 40′ und deren Seitenkanten 131° 35′ messen, mit noch anderen Gestalten in Combination; bisweilen sind auch die Krystalle spitz pyramidale. Ausser in Krystallen findet er sich derb mit körniger Absonderung. Er ist ziemlich vollkommen spaltbar parallel den Flächen der Pyramide P, unvollkommen parallel den Basisflächen; der Bruch ist muschlig bis uneben. Selten farblos, meist gelb, auch graubraun, roth, grün, der Glanz ist wachsartig, zum Theil demantartig; selten durchsichtig, meist durchscheinend

[1]) Dessen Beitr. Bd. II, S. 275. — [2]) Dessen Handwörterb. Bd. I, S. 252. — [3]) Phil. Trans. 1796, S. 233. — [4]) Schweigg. Journ. Bd. XXXVII, S. 71. — [5]) Rammelsb. Handwörterb. Suppl. I, S. 59. — [6]) Annal. des min. [4.] T. III, p. 15. — [7]) Hauy Min. v. Karsten u. Weiss Bd. III, S. 584. — [8]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLII, S. 432. — [9]) Pogg. Annal. Bd. LXXX, S. 400. — [10]) Sill. Amer. Journ. [2.] T. XX, p. 242. — [11]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. VII, S. 70. — [12]) Compt. rend. T. LII, p. 1304.

an den Kanten, Strich weiss, Härte = 3,0; spröde, specif. Gewicht = 6,3 bis 6,9. Vor dem Löthrohr auf Kohle zerknistert er, ist schmelzbar und reducirt sich zu Blei, Bleibeschlag bildend; mit Borax giebt er im Platindraht ein klares gelbliches Glas, welches beim Abkühlen farblos, in der Reductionsflamme aber schwarz wird, und nach dem Ausplatten schmutzig grün mit dunklen Flecken erscheint; mit Phosphorsalz giebt er ein gelblich grünes Glas, welches bei der Abkühlung blässer und in der Reductionsflamme dunkelgrün wird. Mit Soda auf Kohle giebt er Bleikörner. Mit saurem schwefelsauren Kali geschmolzen giebt er eine Masse, welche mit Wasser und etwas Zink eine blaue Flüssigkeit bildet. Das gepulverte Mineral wird von concentrirter Salzsäure zersetzt, wobei sich Chlorblei abscheidet und die Lösung grünlich wird. Bei der Lösung in Salpetersäure bleibt ein gelbes Pulver, welches wesentlich aus Molybdänsäure besteht und mit Säure und Eisen oder Zink behandelt eine blaue Auflösung ergiebt. *K.*

Wundererde, sächsische, s. Eisensteinmark.

Wundersalz, oder Glauber's Wundersalz, *Sal mirabile Glauberi*, syn. für das krystallisirte schwefelsaure Natron, $NaO . SO_3 + 10 HO$; Glauber beschrieb das Salz, welches er aus Kochsalz und Vitriolöl erhalten hatte zuerst (1658) und nannte es *Sal mirabile;* nach ihm wurde es dann *Sal mirabile Glauberi* genannt.

Wunderwerk, chemisches. Lana beobachtete 1686 zuerst, dass concentrirte Lösungen von Chlorcalcium und kohlensaurem Kali nach dem Zusammengiessen coaguliren; dieser Versuch ward lange als das „chemische Wunderwerk" bezeichnet.

Wurmmoos, *Fucus Helmintochorton*, ist ein jetzt ziemlich in Vergessenheit gerathenes Wurmmittel, welches nach Kützing[1]) aus einem Gemenge von mindestens 30 verschiedenen Algen besteht, in welchem *Polyciphonia Wulfeni* und *Sphacelaria sooparia* vorwiegend sind. Auch *Rytoplaea tinctoria* spielt eine wichtige Rolle im Wurmmoos, während das *Sphärococcus Helmintochorton* Ach. (*Alsidium* H. Kützing), wovon das Ganze den Namen führt, sich nur spärlich darin findet. Es wird an der Küste von Korsika gesammelt, wo die Seegewächse in Folge starker Brandung nicht die Grösse erreichen, wie an ruhigen Stellen.

Eine Beschreibung von der äusseren Gestaltung eines so complicirten Gemenges zu geben ist nicht wohl möglich; das *Alsidium Helmintochorton* für sich besteht aus unten niederliegenden nach oben in zahlreiche fadenförmige wiederholt zweitheilige zugespitzte undeutlich gegliederte Aeste sich theilenden Stücken, welche unten schmutziggelb, oben oft mehr oder weniger purpurfarbig sind, einen starken Seegeruch besitzen und schleimig-salzig schmecken.

Der Zelleninhalt der verschiedenen Algen besteht nach Kützing hauptsächlich aus Gummi, Schleim und Amylum, in Folge dessen sie beim Kochen mit Wasser eine Gallerte geben. Ausserdem finden sich Farbstoffe z. B. in *Rytoplaea tinctoria* das sogenannte Phycohämatin, bei Polysiphonia u. A. das Phycoerythrin (s. d. Art.). Alle ausser Rytoplaea enthalten überdies Chlorophyll, welches sich mit Alkohol oder Aether ausziehen lässt. Die unorganischen Bestandtheile des Wurm-

[1]) Arch. d. Pharmac. Bd. XLI. S. 38.

mooses sind schwefelsaurer, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk, Eisen, Chlor- Brom- und Jod-Natrium. *Wp.*

Wurmsamen, *Semen cinae*, *Semen santonici*, nennt man die Blüthenköpfchen von *Artemisia Vahliana* Kosteletzny (*A. contra* Vahl), *A. Sieberi* Besser (*A. glomerata* Sieber) und *A. inculta* Delille. Diese Pflanzen gehören zur Familie der Compositae. Die erste ist in Persien und Kleinasien einheimisch und liefert den levantischen Wurmsamen; die zweite findet sich in der Berberei aber auch in Persien und Arabien; davon stammt der berberische oder afrikanische Wurmsamen; von der letzten soll der ostindische Wurmsamen kommen, der jedoch nach Anderen nichts ist als afrikanischer mit Curcuma oder Gelbholz gefärbt.

Der levantische Wurmsamen bildet kleine länglich eirunde gelblichgrüne später bräunlich werdende Köpfchen, deren Hülle aus dicht anliegenden drüsigen harzig glänzenden Blättchen besteht. Sie riechen stark camphorartig und schmecken widrig bitter. An dem afrikanischen Wurmsamen finden sich meist noch die Blüthenstiele, die Köpfchen sind keulenförmig, weniger entwickelt und haben eine Bekleidung von grauen langen Haaren. Der Geruch ist dem des levantischen ähnlich aber stärker.

Wackenroder[1]) hat eine vergleichende Untersuchung des levantischen und ostindischen Wurmsamens angestellt. Lufttrocken enthielt jener 0,39 Proc. flüchtiges Oel und 7,30 Proc. Wasser, dieser 1,78 Proc. flüchtiges Oel und 7,1 Proc. Wasser. Ausserdem fand er in der völlig ausgetrockneten Substanz

	levantischer	ostindischer
Cerin	0,35	0,48
Braune bittere harzige Substanz .	4,45	6,53
Grünes Weichharz	6,05	7,59
Bitteres Extract mit Salzen . . .	20,25	21,53
Gummiartigen Extractivstoff . . .	15,50	15,24
Extractabsatz	8,60	10,25
Aepfelsauren Kalk	2,00	4,13
Faser	35,45	35,57
Fremdartiges	6,70	
	99,35	101,32

Das braune bittere Harz erhält man nach Wackenroder aus dem wässerigen Extract des Wurmsamens durch Ausziehen mit Alkohol und Verdunsten. Es ist geruchlos, klebt stark, verbrennt mit russender Flamme und Hinterlassung einer ohne Rückstand verbrennlichen Kohle. In kochendem Wasser ist es in einem gewissen Grade löslich, scheidet sich aber beim Erkalten wieder ab. Wasserfreier Alkohol und Aether lösen wenig davon auf, aber mit 64proc. Weingeist findet leicht vollständige Lösung statt, nach dem Verdunsten zeigt der Rückstand Spuren von Krystallisation. Auch in Alkalien ist es löslich.

Das grüne Weichharz wird nebst dem Cerin aus dem mit Wasser erschöpften Samen mit kochendem 84proc. Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten scheidet sich das Cerin ab. Nach Verdunstung des Alkohols

[1]) Trommsdorff's N. Journ. Bd. XIV. S. 2.

wird das Harz in Aether gelöst, welcher es schön grün und weich hinterlässt. Es riecht aromatisch und schmeckt scharf, löst sich in flüchtigen Oelen, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Der Aether lässt ein Weniges von einem harten Harze ungelöst zurück.

Später ist von Kahler und Alms gleichzeitig das Santonin im Wurmsamen entdeckt (s. d. Art.). Die Existenz der sogenannten Cininsäure hat sich nicht bestätigt, sie ist nach Trommsdorff nichts weiter als Essigsäure. Nach Eylerts giebt trockener Wurmsamen 7,3 Proc. Asche, und diese enthält in 100 Thln.: 5,9 Kali; 11,8 Natron; 14,0 Kalk; 7,0 Magnesia; 2,0 Eisenoxyd; 2,3 Thonerde; 6,2 Phosphorsäure; 31,6 Kieselsäure; 7,0 Schwefelsäure; 8,8 Kohlensäure; 2,1 Chlor.

Der Wurmsamen, namentlich der levantische, findet eine weitverbreitete Anwendung gegen Askariden. Er wird meist gepulvert in Latwergen gegeben, auch wohl im Aufguss. Eine Zeitlang wurde auch das ätherische Extract gebraucht, jetzt steht hauptsächlich das Santonin in Ruf. Es ist noch nicht entschieden, welchem Bestandtheil des Wurmsamens eigentlich die Wirksamkeit zuzuschreiben ist. *Wp.*

Wurmsamenbitter, wenig gebräuchliches Synonym für Santonin (s. Bd. VII, S. 235).

Wurmsamenöl, *Oleum cinae*, *Essence de semen-contra*. Das ätherische Oel von levantischem und berberischem sogenannten Wurmsamen (s. d. Art.). Es wird durch Destillation desselben mit Wasser erhalten. Das Oel ist von Trommsdorff [1]), hauptsächlich von Völckel [2]) und von Hirzel [3]) untersucht. Es ist blassgelb bis bräunlichgelb, von durchdringendem widrigen Geruch und campherähnlichem gewürzhaften brennenden Geschmack, von 0,925 bis 0,935 specif. Gewicht (Wackenroder. Zeller. Völckel) bis 0,94 (Hirzel). Es siedet bei 175° bis 180°C. nach Hirzel; nach Völckel fängt das Oel bei 170°C. an zu sieden, zwischen 175° und 180°C. destillirt etwa die Hälfte des Oels, der Siedpunkt steigt dann allmälig zuletzt auf 280° C.

Wird Wurmsamen mit Zusatz von Kalkmilch destillirt, so wird ein helleres Oel von 0,945 specif. Gewicht bei 8° C. erhalten, welches zwischen 174° und 177°C. destillirt.

Das Wurmsamenöl ist ein Gemenge verschiedener Oele; die Untersuchungen hierüber haben sehr abweichende Resultate gegeben.

Nach Völckel enthält das Wurmsamenöl zwei sauerstoffhaltende Oele, von denen das eine nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Durch oft wiederholte fractionirte Destillation des rohen Wurmsamenöls wird neben einem in geringer Menge vorhandenen dickflüssigeren gelb gefärbten weniger flüchtigen und sauerstoffreicheren Oel ein dünnflüssiges Oel erhalten, welches letztere den grössten Theil des rohen Oels bildet und zwischen 175° und 180°C. überdestillirt; durch wiederholte Behandlung mit Aetzkali wird ein bei 174° bis 175° C. destillirendes Oel erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{24}H_{20}O_2$ entspricht; dieses Oel riecht reiner und feiner als Wurmsamenöl, hat ein specif. Gewicht von 0,919 bei 20°C.

[1]) Trommsd. N. Journ. Bd. III, 1, S. 312. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVIII. S 110; Bd. LXXXVII, S. 312; Jahresber. 1853, S. 512; 1854, S. 590. — [3]) Zeitschr. f. Pharm. v. deutschen Pharm.-Verein Leipzig 1854, S. 3, 17, 65 u. 180; 1855, S. 2, 33, 49, 65, 81, 98, 114, 130, 144, 161 u. 179; Jahresber. 1854, S. 591, 1855, S. 655.

Das Oel $C_{24}H_{20}O_2$ giebt, wiederholt über wasserfreie Phosphorsäure destillirt neben einer harzartigen Masse ein dickflüssiges Oel, welches mit Schwefelsäure behandelt einen dünnflüssigen Kohlenwasserstoff $C_{24}H_{18}$ Cynen von Völckel (s. unten S. 813), giebt.

Völckel erhielt ein Mal Wurmsamenöl von wesentlich verschiedenen Eigenschaften; nach der Rectification mit Wasser ward ein farbloses Oel erhalten, das an der Luft bald Krystalle absetzte. Für sich erhitzt fing das Oel schon bei 150° C. an zu sieden, der Siedepunkt stieg auf 220° C. Das zuerst übergehende Oel erstarrte bald, das zwischen 210° und 220° C. sehr rasch an der Luft. Die Krystalle sind $C_{20}H_{20}O_2$, sie schmelzen leicht und destilliren bei 210° bis 220° C. unverändert über.

Hirzel erhielt sehr abweichende Resultate; nach ihm ist das gewöhnliche rohe Wurmsamenöl ein Gemenge, welches besonders Cinaeben und Cinaebencamphor enthält neben Propionsäure und Angelicasäure, vielleicht mit Propyloxyd verbunden, und einem unter verschiedenen Umständen in Cinacrol übergehenden Körper. Bei der Rectification von Oel, welches aus Wurmsamen bei der Destillation mit Wasser allein erhalten war, ward ein farbloses bei 175° C. siedendes Oel erhalten, dem er die Formel $C_{22}H_{19}O_2$ giebt. Das aus Wurmsamen mit Kalkmilch dargestellte Oel gab bei der Rectification ein farbloses Präparat, dessen Zusammensetzung der Formel $C_{21}H_{18}O_2$ entspricht [1]).

Das Wurmsamenöl löst sich in 1000 Thln. Wasser, leicht in Aether, in jeder Menge in absolutem Weingeist und in gleichen Theilen Alkohol von 0,85 specif. Gewicht (Zeller).

Das Wurmsamenöl färbt und verdickt sich an der Luft; es ist leicht entzündlich. Es giebt mit verdünnter Salpetersäure erhitzt Oxalsäure (Völckel) oder Toluylsäure (Hirzel); concentrirte Salpetersäure verwandelt es beim Erwärmen in ein gelbes Harz.

Jod löst sich in Wurmsamenöl ohne Wärmeentwickelung; beim Lösen von 1 Thl. Jod in 4 bis 6 Thln. Oel in der Wärme wird eine dunkelbraunrothe undurchsichtige zähe übelriechende Masse erhalten, aus welcher beim Erkalten schwarze Krystallblättchen sich abscheiden (aus Jod und Cinaeben bestehend?). Wasser entzieht der Lösung von Jod in Wurmsamenöl Essigsäure, Propionsäure, Jodwasserstoff und vielleicht Jodpropyl. Beim Destilliren der Lösung von Jod in Wurmsamenöl geht neben Propionsäure und Jodoform ein dunkelbraunes dünnflüssiges Oel über, Cinaeben, Jodwasserstoffcinaeben, Cinaebencamphor, Cymol, etwas Cinacrol, Angelicasäure u. a. m. enthaltend, während der feste blauschwarze Rückstand hauptsächlich aus Cinaephen, Cinaephan und Cinaephon besteht (Hirzel [2]).

Schwefelsäure färbt Wurmsamenöl rothbraun, beim Erwärmen entwickelt sich schweflige Säure. Wasserfreie Phosphorsäure schwärzt es und bildet nach Völckel Cynen, nach Hirzel Cinaeben, Cinaephen und Cinacrol (s. unten). Chlorwasserstoffgas wird von Wurmsamenöl

[1]) Nach dem Druck des obigen Artikels haben Kraut u. Wahlforss (Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVIII, S. 293) Resultate ihrer Untersuchung mitgetheilt. Danach ist das mit weingeistigem Kali gereinigte Wurmsamenöl hauptsächlich ein Oel $C_{20}H_{18}O_2$ gemengt mit einem Camphen $C_{20}H_{16}$ (s. Cynen, S. 813), deren Siedepunkte so nahe aneinander liegen, dass sie durch fractionirte Destillation sich nicht trennen lassen. — [2]) Mit einer gesättigten Lösung von Doppelt-Jodkalium versetzt giebt das Wurmsamenöl grünlich-metallischglänzende Krystalle von der Zusammensetzung $C_{20}H_{20}IO_4$. Mit weingeistiger Kalilösung behandelt geben die Krystalle wieder Wurmsamenöl (Kraut u. Wahlforss).

absorbirt; aus der rothbraunen Flüssigkeit scheiden sich beim Stehen Krystalle von Wurmsamenölcamphor ab. Es sind farblose zarte Nadeln von gewürzhaftem camphorähnlichen Geruch und mildem warmen Geschmack; sie zerfliessen an der Luft und schmelzen beim Erwärmen; beim Destilliren bildet sich ein Salzsäure haltendes Oel (Hirzel. Völckel).

Mit Kalihydrat destillirt giebt Wurmsamenöl ein dünnflüssiges wasserhelles Oel von pfefferartigem Geruch und warmem Geschmack, von 0,932 specif. Gewicht, welches bei etwa 175° C. siedet. Mit Chlorwasserstoffgas giebt dieses Oel glänzende leicht zerfliessliche Nadeln; Salpetersäure giebt damit flüssige und harzartige Producte; Schwefelsäure färbt es dunkelbraun und macht es dickflüssig. Dieses Oel entspricht der empirischen Formel $C_{35}H_{30}O_3$ und soll nach Hirzel aus Cinaeben, Cinaebencamphor, Propion und einem Körper $C_{20}H_{16}O_2$ bestehen.

Derivate des Wurmsamenöls.

Völckel und Hirzel haben hier einige Producte dargestellt; die Untersuchung derselben ist aber zu unvollständig, um mit Sicherheit Zusammensetzung, Eigenschaften und auch Reinheit derselben feststellen zu können.

Cinaeben.

Ein Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{16}$, also ein Camphen, soll nach Hirzel im rohen Wurmsamenöl fertig vorhanden sein, und wird durch Destillation desselben über wasserfreie Phosphorsäure erhalten; es geht hier ein leichtes Oel über, das mit Wasser und kohlensaurem Baryt geschüttelt, dann mit Chlorcalcium entwässert und über wasserfreie Phosphorsäure rectificirt wird. Das Cinaeben (wohl identisch mit dem Cynen von Völckel s. S. 813) ist ein farbloses dünnflüssiges scharf schillerndes stark lichtbrechendes Oel von schwach gewürzhaftem beim Erwärmen brenzlichem Geruch und warmem Geschmack von 0,878 specif. Gewicht bei 16° C.; es siedet bei 172° C. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und Aether. Mit viel concentrirter Salpetersäure wird das Oel dunkelroth gefärbt und zersetzt; mit gleichem Volumen Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht destillirt giebt es Essigsäure, Propionsäure und ein flüchtiges Oel, zuletzt etwas Blausäure und Bittermandelöl, während Harz zurückbleibt. Das hier erhaltene flüchtige Oel ist dünnflüssig, leichter als Wasser, ist sehr flüchtig und hinterlässt beim Verdunsten wie Camphor riechende Flocken. Das Harz riecht anisähnlich, mit 2 Vol. Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht gekocht giebt es Toluylsäure und Nitrotoluylsäure neben einem Oel, wahrscheinlich anisylige Säure. Es bildet sich hier keine Oxalsäure.

Der Cinaeben färbt sich beim Erwärmen mit Schwefelsäure rothbraun; mit Chlorwasserstoffgas wird es weinroth, dieses rothe Oel giebt dann beim Behandeln mit weingeistiger Kalilösung nach Zusatz von Wasser ein farbloses camphorähnlich riechendes, beim Erhitzen sich zersetzendes Oel.

Cinaeben-Jodwasserstoff, $2C_{20}H_{16}.HI$, wird beim Destilliren von Wurmsamenöl mit Jod gebildet; das dabei erhaltene Oel wird rectificirt, das schwerer flüchtige Oel mit wässerigem Kali behandelt, worauf das zurückbleibende Oel nach dem Waschen mit Wasser destillirt wird. Es geht zuletzt dann der Cinaeben-Jodwasserstoff als ziemlich dickflüssiges gelbliches Oel über, von angenehm camphorartigem Geruch. Das Oel wird beim Destilliren zersetzt und färbt sich an der Luft röthlich (Hirzel).

Cinaebencamphor.

Formel: $C_{20}H_{18}O_2$. Findet sich nach Hirzel im Wurmsamenöl, lässt sich daraus aber nicht leicht rein abscheiden. Mit wasserfreier Phosphorsäure zerfällt es in Wasser und Cinaeben.

Cynen

nennt Völckel einen Kohlenwasserstoff, nach ihm $C_{24}H_{18}$, vielleicht ein Camphen $C_{20}H_{16}$, und vielleicht identisch mit dem Cinaeben von Hirzel[1]). Es bildet sich aus Wurmsamenöl bei wiederholter Destillation mit wasserfreier Phosphorsäure ($C_{24}H_{20}O_2 = 2\,HO + C_{24}H_{18}$); das hierbei erhaltene Oel wird mit Schwefelsäure gemischt, die dabei sich abscheidende ölige Schicht mit Wasser geschüttelt über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Das Cynen ist wasserhell dünnflüssig von eigenthümlichem dem Wurmsamen ähnlichem Geruch und schwachem brennenden Geschmack; sein specifisches Gewicht ist 0,825 bei 16°C.; es ist leicht löslich in Weingeist und Aether und siedet bei 173° bis 176°C.

Das Cynen wird durch verdünnte Salpetersäure auch beim Erhitzen nicht zersetzt; concentrirte Salpetersäure wirkt beim Erhitzen heftig ein, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein schwarzes gelbes Oel ab. Das Cynen löst sich in rauchendem Vitriolöl, eine gepaarte Sulfosäure bildend.

Cinaephen.

nennt Hirzel einen Kohlenwasserstoff $C_{40}H_{32}$, der sich bei Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure oder von Jod auf Wurmsamenöl bildet. Beim Rectificiren des Oels, welches aus Wurmsamenöl mit Phosphorsäure destillirt, geht das Cinaephen bei 315° bis 325° C. über.

Der beim Destilliren von Wurmsamenöl mit Jod bleibende braune Rückstand giebt an Weingeist Cinaephen ab. Oder man behandelt ihn mit concentrirtem wässerigen Kali und erhitzt nach dem Waschen mit Wasser auf 360° C., so lange noch Oel destillirt; dieses wird mit warmer verdünnter wässeriger Kalilösung behandelt, von Wasser befreit und rectificirt.

Das Cinäphen ist im durchfallenden Licht farblos, bei reflectirtem Licht tief indigblau schillernd, es ist dickflüssig, fast geruch- und geschmacklos; in der Wärme ist es dünnflüssig und riecht ähnlich dem Bernsteinöl; es löst sich nicht in Wasser, kaum in kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, in Aether oder flüchtigen Oelen. Es siedet bei 315° bis 325°C. Durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure wird es zersetzt, wobei sich ein gelbes moschusähnlich riechendes Harz bildet.

Cinaephan.

Ein fester harzartiger Kohlenwasserstoff. Formel: $C_{20}H_8$ (Hirzel). Findet sich in dem bei der Destillation der Lösung von Jod im Wurmsamenöl bleibenden Rückstand (s. S. 811). Dieser Rückstand wird mit Weingeist ausgekocht, wo Cinaephen sich löst; der unlösliche Theil wird in Chloroform gelöst, und die Lösung mit 20 Thln. Weingeist

[1]) Nach Kraut u. Wahlforss ist, wie oben als wahrscheinlich bezeichnet das Cynen $= C_{20}H_{16}$: es findet sich nach ihnen im Wurmsamenöl in Folge der Zersetzung des sauerstoffhaltenden Oels $C_{20}H_{18}O_2$. Das Cynen ist nach ihnen optisch unwirksam, siedet bei 172° bis 174°C.; das specifische Gewicht des Dampfes $= 4{,}62$ (entsprechend 4 Vol. Dampf).

von 0,84 specif. Gewicht gemischt; der hier sich bildende Niederderschlag von Cinaephon und Cinaephan wird mit Aether hehandelt, wo letzteres zurückbleibt; durch nochmaliges Auflösen in Chloroform, Fällen mit Weingeist und Waschen mit Aether wird es gereinigt. Das Cinaephan ist ein harzartiger Körper, ein lockeres fast sammetschwarzes Pulver bildend; es ist geruch- und geschmacklos; es löst sich in Chloroform, aber nicht in Wasser, Weingeist oder Aether. Beim Erhitzen verbrennt es ohne zu schmelzen.

Cinaephon.

Ein fester Kohlenwasserstoff. Formel: $C_{20}H_{12}$ (Hirzel). Er bildet sich beim Lösen von Jod in Wurmsamenöl, und wird aus dem Destillationsrückstand neben Cinaephan (s. oben) erhalten und von diesem durch Aether getrennt.

Das Cinaephon ist ein lockeres kermesbraunes Pulver, geruch- und geschmacklos; es ist unlöslich in Wasser oder Weingeist, aber löslich in Aether, Chloroform und Wurmsamensamenöl; es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich.

Cinacrol.

Formel: $C_{26}H_{18}O_4$ (Hirzel). Dieser Körper soll sich aus Wurmsamenöl durch Jod wie durch Phosphorsäureanhydrid oder durch Kalihydrat darstellen lassen. Man erhält das Cinacrol durch Rectificiren des bei der Destillation von 1 Thl. Jod mit 4 bis 6 Thln. Wurmsamenöl erhaltenen Oels; das hierbei zuletzt übergehende fast schwarze Oel wird mit concentrirter wässeriger Kalilösung geschüttelt; die dunkelbraune Lösung wird erhitzt, bis sie fast geruchlos ist, und dann mit verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das so erhaltene Oel ist nach dem Trocknen und Rectificiren farblos dickflüssig von schwachem rauchartigen Geruch und scharfem ätzenden Geschmack, sein specif. Gewicht ist 1,05 bis 1,15; es siedet bei etwa 250° C., löst sich wenig in Wasser, aber leicht in Weingeist, Aether und Essigsäure, und namentlich leicht in wässerigen reinen und kohlensauren Alkalien, auch in Ammoniak und in Baryt- und Kalkwasser; diese Lösung wird durch Bleiessig weiss gefällt, Eisenchlorid wird blaugrün gefärbt aber nicht bei Gegenwart von Weingeist; Silber wird beim Erwärmen reducirt.

Das Cinacrol ist luftbeständig und färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht. *Fe.*

Wurstfettsäure s. unter Wurstgift s. S. 816.

Wurstgift[1]). Die Natur des Giftes, welches sich in Würsten, namentlich Blut- und Leberwürsten in einer gewissen Periode ihrer Zersetzung entwickelt und zu den nicht selten lethal endigenden Wurst-

[1]) Literatur: Just. Kerner, Beobacht. über Vergift. d. Wurst, Tübingen 1821. Derselbe, das Fettgift und seine Wirk. Stuttgart 1822. — Dann, de veneni botul. virib. et natura. Dissert. Berol. 1828. — Horn, de veneno in botulis. Berol. 1828. — A. Buchner, Toxicologie 2. Aufl. 1829, S. 136. — Schlossberger, Arch. f. phys. Heilk. Ergänzungsh. S. 709. — J. Liebig, Chem. Briefe 4. Aufl. Bd. I, S. 312. — J. F. Heller, Arch. f. pathol. Chem. 1853, Juliheft. — van den Corput, Journ. de méd. de Bruxelles 1854, Nov. — Th. u. A. Husemann, Handb. der Toxicologie 1861, S. 320.

vergiftungen Veranlassung giebt, ist zur Zeit noch gänzlich unbekannt. Wir müssen uns daher darauf beschränken, dasjenige aus der Geschichte der Wurstvergiftungen hervorzuheben, was für spätere chemische Untersuchungen als Anhaltspunkt dienen und was irgend Licht auf die so dunkle Frage werfen kann. Es ist bemerkenswerth, dass das Vorkommen der Wurstvergiftungen ein örtlich sehr beschränktes ist. Bei weitem die meisten Fälle treffen auf das südwestliche Deutschland, besonders Württemberg und Baden; auffallend ist es ausserdem, dass auch die Jahreszeit dabei eine Rolle spielt. Wurstvergiftungen sind besonders häufig im Frühjahr (April), während man dieselben in den Wintermonaten weniger, noch seltener im Sommer auftreten sieht. Fast allgemein wird schlechtes unvollkommenes Räuchern und Trocknen der Würste als die Würste zum Giftigwerden prädisponirendes Moment anerkannt; auch zu grosser Umfang der Würste, zu loses Einfüllen der Füllmasse, namentlich in grosse Schweinsblasen oder Mägen, scheint ihre eigenthümliche Zersetzung zu begünstigen. Nach den übereinstimmenden Angaben aller Aerzte, die Erfahrung in dieser Sache besitzen, ist es nicht die eigentliche Fäulniss, was die Würste giftig macht; abgesehen davon dass wirklich faule Würste doch wohl nicht gegessen werden, lassen sich die Symptome der Fäulniss an notorisch giftigen Würsten durchaus nicht nachweisen, ja vollständige Fäulniss hebt erfahrungsgemäss den specifisch giftigen Charakter der Würste auf. Andererseits lässt sich nicht bezweifeln, dass das Gift sich unter Umständen entwickelt, die ausserdem auch die Fäulniss begünstigen. Schlechte Qualität der Würste und ihrer Bestandtheile überhaupt, schlechte Räucherung, veränderliche Witterung, wobei die Würste bald aufthauen bald gefrieren, sind durchgängig Momente, die auch die Fäulniss begünstigen. Es verhält sich also hier ähnlich wie mit den Cholerastühlen, die im Zustande völliger Fäulniss nicht fähig sind, die Cholera zu erzeugen, wohl aber in einer gewissen der eigentlichen Fäulniss vorhergehenden Periode ihrer Zersetzung.

Die durch die Sinne wahrnehmbaren Veränderungen giftiger Würste sind wie es scheint durchaus nicht sehr charakteristisch. In der Mitte der Würste, welche nach Schlossberger's Beobachtungen meist das giftige Princip in sich birgt, während die Peripherie nicht giftig sein soll, findet man zuweilen Veränderungen in Gestalt breiartig erweichter klebriger graugrünlicher Flecken; ausnahmsweise ist das Centrum bröcklig oder krümlich. Die ganze Wurst ist feucht und erweicht. Oft schmecken und riechen die Würste sehr unangenehm ranzig, bisweilen scharf bisweilen schimmlig, meistens aber säuerlich. Bei Behandlung mit verdünntem Kali scheint sich aus ihnen ziemlich constant Ammoniak zu entwickeln. Auf die Entwickelung lebender Wesen in giftigen Würsten haben vorzugsweise Heller und van den Corput hingewiesen. Heller fand auf Würsten, aber immer an der Oberfläche, eine nasse klebrige weisse fettähnliche Masse, die bei der mikroskopischen Untersuchung Bacillarien und Infusorien und ausserdem weisse leuchtende Pilze zu erkennen gab, welche Heller *Sarcina noctiluca* nannte. Diese Würste waren aber nach Heller's Aussage nicht giftig. Auch van den Corput beobachtete auf sich zersetzendem Fleische und Wurst eine Schimmelart, die er *Sarcina botulina* nennt, und für das Vergiftende der Wurst hält. Hoppe-Seyler endlich fand in den zerflossenen Partien der Wurstschwarte giftiger Würste Millionen unbe-

weglich liegender Vibrionen, die in einem Tropfen Wasser nach einer Minute schon lebhafte Bewegungen auszuführen begannen.

An Hypothesen über die Natur des Giftes fehlt es nicht, wohl aber an Untersuchungen, ja man darf wohl behaupten, dass eine gründliche Untersuchung vom Standpunkte der Naturforschung noch durchaus fehlt. Nach der Meinung von Serres und Lussana sollen die giftigen Eigenschaften der Würste von empyreumatischen Stoffen aus dem Holzrauche Kreosot u. dergl. herrühren, wogegen schon einfach der Umstand spricht, dass auch ungeräucherte Würste giftig werden können, und dass es gerade nur unvollkommen geräucherte Würste sind, welche am leichtesten zu Intoxicationen Veranlassung geben. Andere wieder klagen die verschiedensten organischen Verbindungen, die sich beim Giftigwerden der Würste in selben entwickeln sollen, als das Vergiftende an, ohne aber einen Beweis für das Vorhandensein der fraglichen Stoffe für nöthig zu halten. Die Stoffe, die man in dieser Beziehung beschuldigte, sind Blausäure (Emmert), Pikrinsäure (!) (Jäger), Fettsäuren (Justinus Kerner. Buchner. Schuhmann), flüchtige organische Basen (Schlossberger). Alle diese Angaben sind chemisch entweder gar nicht, oder nur sehr ungenügend begründet. Schlossberger z. B. stützte seine Hypothese auf die von ihm gemachte Beobachtung, dass giftige Würste bei der Behandlung mit Kali ein widrig riechendes Ammoniak entwickeln, was aber F. Hoppe-Seyler nicht bestätigen konnte. Der einzige, der den Versuch machte, das Wurstgift wirklich zu isoliren, war A. Buchner. Bei der Extraction giftiger Würste mit heissem Alkohol erhielt derselbe eine braune Masse von stechendem verdorbenen Fette ähnlichen Geschmack, die zum Theil in Wasser löslich war. Der unlösliche Rückstand: eine gelbe sich bräunende widerlich riechende und schmeckende Masse, in einer Gabe von 30 Gran gereicht, tödtete einen Hund nach 13 Tagen. Buchner nannte das so erhaltene Extract „Wurstfettsäure" *Acidum botulinum.* Abgesehen davon aber, dass das erhaltene Extract keines der Merkmale eines chemischen Individuums besitzt, hat Schlossberger die Immunität der Katzen und Hunde behauptet, die seinen Versuchen zu Folge mehrere Unzen Wurst, die sich für Menschen schädlich erwies, ohne allen Nachtheil verzehren konnten. Auch ist der Einwand, den man den Buchner'schen Experimenten gemacht hat, dass das Schädliche für die Hunde der Alkohol und Aether gewesen sein konnte, in welchen die „Wurstfettsäure" zur Darreichung aufgelöst war, nicht ungerechtfertigt. Andererseits aber hat auch Kopp Erkrankungen von Hunden nach dem Genuss giftiger Würste beobachtet. Nach der Meinung von Liebig u. A. ist das Wurstgift ein toxisches Ferment, ein Zustandsgift, welches als ein in Zersetzung begriffener Körper einen analogen Zustand der Zersetzung auch in anderen Körpern und in lebenden Organismen hervorzurufen vermag, welches demnach in eine Kategorie mit den eigentlichen Fermenten und Contagien zu stellen wäre. Es kann nicht geläugnet werden, dass diese Ansicht diejenige ist, welche die meiste Beachtung verdient, und wenn man gegen dieselbe eingewendet hat, dass Siedhitze das Wurstgift keineswegs immer zerstört, und das Buchner aus giftigen Würsten mittelst heissen Alkohols eine giftige Substanz ausziehen konnte, während Siedhitze und Alkohol doch sonst alle Fermente unwirksam machen, so ist dagegen zu erinnern, dass nach der Wahrnehmung Anderer kochendes Wasser, Alkohol und Aether die giftige Wirkung der Würste

allerdings zerstören, und dass die Buchner'schen Experimente, wie bereits oben bemerkt, volle Beweiskraft nicht beanspruchen können. Ein anderer Einwand, den man dieser Theorie gemacht hat, ist nicht stichhaltiger, der nämlich, dass das Bild der Intoxication durch giftige Würste keinen exquisiten septischen Charakter trage; als ob alle Contagien eine und dieselbe Krankheit erzeugen müssten. Welcher Art die Zersetzung ist, die in den Säften des Körpers durch das Wurstgift eingeleitet wird, und welcher Art die Zersetzung der Wurst selbst ist, wenn sie giftig wird, ist durch die Liebig'sche Theorie allerdings auch nicht aufgeklärt. Die von Heller und van den Corput ausgesprochene Ansicht endlich, dass die giftige Beschaffenheit der Würste durch gewisse Schimmelpilze bedingt sei, ist freilich in keiner Weise wissenschaftlich begründet, aber immerhin der Beachtung werth. Seit Pasteur's Untersuchungen über Gährung und Fäulniss die Bedeutung lebender Keime für diese Vorgänge dargethan haben, verdienen alle Vorgänge, welche man als der Gährung und Fäulniss analog betrachtet, nach ähnlichen Gesichtspunkten näher studirt zu werden. Dies scheint uns in der That die nächste Aufgabe für diejenigen zu sein, die ihre Kräfte dem Studium des Wurstgiftes widmen wollten. Nicht mehr Uebereinstimmung wie über die Natur des Giftes herrscht über das Krankheitsbild der Wurstvergiftung. Sobernheim vergleicht sie mit der Cholera, Weiss mit dem Typhus, Justinus Kerner mit Cretinismus! Die Ernährung liegt meist ganz danieder, Diarrhöe ist nicht constant, auffallende Symptome sind Heiserkeit bis zur völligen Aphonie, croupartiger Husten, Schlingbeschwerden, stammelnde Sprache, Lähmung der Augenlieder, Erweiterung der Pupille, Schwindel, Betäubung, Sopor. Der Tod tritt meist erst nach 4 bis 8 Tagen ein, zuweilen nach wenigen Stunden; die Genesung nimmt Wochen ja Monate in Anspruch.

G.-B.

Wurst- oder Puddingsteine wurden gewisse Kiesel-Conglomerate mit kieseligem Bindemittel genannt, worin die damit verkitteten Geschiebe gelber, brauner bis schwarzer Feuerstein oder auch Jaspis sind. *K.*

Wurtzit nennt Friedel[1]) ein hexagonales Schwefelzink aus einer Silbergrube bei Oruro in Bolivia stammend; es enthält 55,6 Zink, 32,6 Schwefel, 8,0 Eisen, 2,7 Blei, wenig Antimon und Spur Kupfer. Es ist isomorph mit Greenockit; die Krystalle zeigen die Fläche einer hexagonalen Pyramide mit einzelnen Prismenflächen; die horizontal stark gestreiften Pyramidenflächen sind in den Endkanten unter etwa 129° zu einander geneigt; die Krystalle sind spaltbar parallel den Flächen des hexagonalen Prismas und der Endfläche; die Härte ist 3,5 bis 4,0, das specif. Gewicht ist 3,98. Der Wurtzit ist bräunlichschwarz, glasartig glänzend, und hat einen braunen Strich.

Die Strahlenblende von Przibram in Böhmen und Albergaria Velka in Portugal, Spiautrit von Breithaupt, ist nach ihm hexagonal, danach also eine Varietät von Wurtzit. *Fe.*

Wurzelsüss. Der in den Wurzeln von Glycyrrhiza enthaltene süsse Stoff (s. Glycyrrhizin Bd. III, S. 645).

[1]) Compt. rend. T. LII, p. 983; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 186.

X.

Xanthamid syn. **Xanthogenamid**, s. unter Aethersulfokohlensäure Abkömmlinge 2. Aufl. Bd. I, S. 255. Diese Verbindung lässt sich als sulfocarbaminsaures Aethyloxyd betrachten.

Xanthamylamid, syn. **sulfocarbaminsaures oder oxysulfocarbaminsaures Amyloxyd.** Product der Einwirkung von Ammoniak auf Amylbioxydsulfocarbonat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 891). Von Johnson[1]) untersucht. Formel: $C_{12}H_{13}NO_2S_2$ oder $C_{10}H_{11}O \cdot C_2S_2O \cdot H_2N$. Dieser Körper wird erhalten durch Digeriren von 3 Vol. concentrirtem wässerigen Ammoniak mit 1 Vol. Amylbioxysulfocarbonat. Die so erhaltene teigige Masse wird mit Wasser verdünnt auf ein feuchtes Filter gebracht und ausgewaschen. Nach Abfliessen des Wassers wird die Masse auf ein trockenes Filter gebracht, dann im Vacuum und zuletzt in einem Strom von trockener Kohlensäure getrocknet.

Die Bildung ist folgende:

$$\underbrace{2(C_{12}H_{11}O_2S_4)}_{\text{Amylbioxysulfocarbonat}} + 2NH_3 = \underbrace{NH_4O \cdot C_{10}H_{11}O \cdot C_2S_4}_{\text{Amyloxydsulfokohlensaures Ammoniak}} + \underbrace{C_{12}H_{13}NO_2S_2}_{\text{Xanthamylamid.}} + 2S$$

Das Xanthamylamid ist ein schwach gelbgefärbtes Oel, welches in Wasser unlöslich ist, sich mit Alkohol und Aether leicht mischen lässt. Es ist flüchtig, lässt sich aber nicht ohne Zersetzung destilliren; bei 184° C. siedet es und zerfällt in überdestillirendes Amylsulfhydrat und zurückbleibende Cyanursäure. An der Luft erhitzt brennt es mit leuchtender Flamme.

Das Xanthamylamid zerfällt beim Kochen mit Alkalien in Amylalkohol und Alkalimetallrhodanür. Brom bildet damit eine weisse feste Masse, die in Alkohol gelöst auf Zusatz von Wasser ein farbloses Oel abscheidet. Chlorwasser bildet aus Xanthamylamid ein flüchtiges Oel und scheidet Schwefel ab. Jod bildet beim Lösen in Xanthamylamid in der Wärme ein farbloses Oel. Rauchende Salpetersäure wirkt leicht zersetzend darauf ein. Schwefelsäure löst es in der Kälte unzersetzt, beim Erwärmen tritt Verkohlung ein.

Die Lösung des Xanthamylamid in Alkohol wird durch alkoholische Lösung von Silbersalpeter, Kupferoxydsalz, essigsaurem Blei oder Platinchlorid nicht gefällt; eine wässerige Lösung von Platinchlorid giebt einen reichlichen gelben Niederschlag, der sich in Alkohol leicht löst, und beim Verdunsten in rothen Krystallen erhalten wird. Wird überschüssiges Xanthamylamid in Alkohol gelöst in eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid gegossen, so scheidet sich Xanthamylamid-Quecksilberchlorid $C_{12}H_{13}NO_2S_2 + 4\,HgCl$ in klei-

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. V, p. 142; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 336.

nen federartigen Krystallen ab. Diese Verbindung ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, löst sich aber in siedendem Alkohol. In Wasser ist sie unlöslich, wird aber dadurch allmälig zersetzt unter Bildung von Amylalkohol. Wässeriges Ammoniak, Kalilauge und Barytwasser zersetzen das Doppelsalz unter Abscheidung von Schwefelquecksilber. Chlorwasserstoffsäure entzieht der Verbindung einen Theil des Metallchlorids und hinterlässt eine weisse und weiche Substanz, die beim Erhitzen zu einem halbdurchsichtigen Oele schmilzt. Schwefelsäure und Salpetersäure zerstören die Verbindung vollständig. *Fe.*

Xanthamylsäure von Balard, syn. Amyloxydsulfokohlensäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 800).

Xanthamylsäure-Aether und Xanthamylsäure-Amyläther s. unter Amyloxydsulfokohlensäure 2. Aufl. Bd. I, S. 800 u. 801.

Xanthan nennt Berzelius das Radical $\text{Cy}S_3$, siehe unter Xanthanwasserstoffsäure unten.

Xanthanmetalle, Xanthanüre s. unter Xanthanwasserstoffsäure, S. 821.

Xanthanwasserstoff, Persulfocyansäure, Ueberschwefelblausäure oder Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, Hydrobisulfocyansäure; geschwefelte Schwefelblausäure, *Acide persulfocyanhydrique.* Ein Zersetzungsproduct der Rhodanüre. Formel: C_2NS_3H oder $C_4N_2S_6H_2$; die rationelle Formel ist $H_2 . \text{Cy}_2S_6$ oder $\left.\begin{matrix}\text{Cy}_2S_2\\H_2\end{matrix}\right)S_4$.

Dieser Körper ward von Wöhler[1]) (1821) entdeckt und als Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure bezeichnet, später von Woskresensky[2]) und von Völckel[3]) untersucht. Er ward früher mit Pseudoschwefelcyan (s. Bd. VII, S. 461) verwechselt, und erst später als davon verschieden und als eigenthümlich erkannt. Er bildet sich bei Einwirkung von Mineralsäuren auf Rhodanwasserstoff oder Rhodanmetalle.

Die Ueberschwefelblausäure, C_2HNS_3, kann der Zusammensetzung nach als eine Schwefelwasserstoffverbindung des Rhodans angesehen werden: $HS . \text{Cy}S_2$; richtiger als die Wasserstoffverbindung des Ueberschwefelcyans oder Cyanpersulfids $\text{Cy}S_3$, und ist dann $H . \text{Cy}S_3$; Berzelius nannte das Radical $\text{Cy}S_3$ Xanthan (von ξανθὸς gelb, weil die Wasserstoffverbindung wie mehrere Salze gelb sind). Man nimmt gewöhnlich das Aequivalentgewicht doppelt so hoch, dann ist die Säure $H_2 . \text{Cy}_2S_6$.

Zur Darstellung von Xanthanwasserstoff wird eine kalt gesättigte wässerige Lösung von Rhodankalium mit dem 6- bis 8fachen Volum ganz concentrirter Salzsäure gemischt. Oder man sättigt eine kalte

1) Gilbert's Annal. Bd. LXIX, S. 271. — 2) Liebig's organ. Chem. Bd. I, S. 192. — 3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 74; Pogg. Annal. Bd. LVIII, S. 138; Bd. LXI, S. 149; Bd. LXII, S. 150; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 74.

Lösung von 1 Thl. Rhodankalium in 5 Thln. Wasser mit Salzsäuregas unter sorgfältiger künstlicher Abkühlung. Es entsteht hier Ueberschwefelblausäure und Blausäure:

$$3\,H\,Cy\,S_2 = H\,Cy + H_2\,Cy_2\,S_6.$$

Durch secundäre Zersetzung eines kleinen Theils der Blausäure bildet sich etwas Ameisensäure und Ammoniak.

Man lässt die Masse 24 Stunden stehen, bringt sie aufs Filter und wäscht mit kaltem Wasser, wo Xanthanwasserstoff in Krystallnadeln zurückbleibt.

Derselbe Körper entsteht auch bei Zersetzung von Schwefelcyanmetallen mit concentrirter Schwefelsäure.

Die Ueberschwefelblausäure bildet gelbe Nadeln, oder ein hellgelbes Krystallpulver; sie ist geschmacklos und geruchlos; sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löst sich wenig in kochendem Wasser, und krystallisirt beim Erkalten in gelben Nadeln; sie löst sich auch in Weingeist und Aether.

Die Persulfocyansäure zersetzt sich beim Erhitzen über 150° bis etwa 200° C.; es entwickelt sich zuerst Schwefelwasserstoffgas neben Schwefelkohlenstoffgas, und bei stärkerem Erhitzen Ammoniak und Schwefel, während dann Hydromellon und beim schwachen Erhitzen ein Gemenge von Melam mit Schwefel zurückbleibt:

$$\underbrace{3\,.\,H_2\,Cy_2\,S_6}_{\text{Xanthanwasserstoff}} = 6\,C\,S_2 + \underbrace{3\,C_2\,N_2\,H_2}_{\text{Melam}} + 6\,S$$

$$\underbrace{6\,.\,C_2\,N_2\,H_2}_{\text{Melam}} = \underbrace{3\,.\,C_4\,N_3\,H}_{\text{Hydromellon}} + 3\,N\,H_3.$$

Bei dieser Zersetzung bilden sich immer geringe Mengen Schwefelwasserstoff und Schwefelblausäure.

Nach Völckel ist der Rückstand beim Erhitzen der Ueberschwefelblausäure sehr verschieden je nach der Zersetzungstemperatur; bei 145° C. entwickelt sich nach ihm Schwefelkohlenstoff und etwas Schwefelblausäure und der mit Wasser ausgewaschene Rückstand ist nach ihm Schwefel und Melensulfid:

$$2\,.\,H_2\,Cy_2\,S_6 = \underbrace{C_7\,H_4\,N_4\,S_6}_{\text{Melensulfid}} + CS_2 + 4\,S.$$

Längere Zeit auf 150° C. erhitzt entweicht Schwefelblausäure und Schwefelkohlenstoff, während der ausgewaschene Rückstand Schwefel enthält neben einem Körper $C_6\,H_4\,N_4\,S_4$, Xanthensulfid von Völckel.

Bei 160° C. entweicht Schwefelkohlenstoff, Rhodanwasserstoff und Blausäure, der Rückstand enthält neben Xanthanwasserstoff Cyanammonium und Schwefel einen in Wasser löslichen Körper $C_8\,H_5\,N_6\,S_4$, das Phaïensulfid.

Bei 170° bis 180° C. giebt Xanthanwasserstoff neben Phaïensulfid und einigen anderen Producten auch Xuthensulfid $C_{10}\,H_7\,N_9\,S_4$.

Der längere Zeit auf 200° C. erhitzte Xanthanwasserstoff giebt einen braunen theilweise geschmolzenen Rückstand, der auch noch Leucensulfid $C_6\,H_5\,N_5\,S_2$ enthält.

Wird die Ueberschwefelsäure rasch auf 225° C. erhitzt, und längere Zeit bei dieser Temperatur erhalten, so enthält der Rückstand zwei eigenthümliche in Wasser lösliche Körper neben Leucensulfid und

Schwefel. Beim raschen Erhitzen entweicht bei 290° bis 300° C. aller Schwefel und es bleibt ein nicht flüchtiger Körper $C_4H_4N_4$ oder $Cy_2H_4N_2$ zurück, Polien von Völckel genannt.

Die erwähnten beim Erhitzen bleibenden Rückstände sind amorph gelb oder braun; es sind wahrscheinlich Gemenge verschiedener Substanzen und nicht wie Völckel annimmt Sulfide eigenthümlicher Radicale.

Wird die Zersetzung des Xanthanwasserstoffs unterbrochen, wenn Ammoniak anfängt sich zu entwickeln, so giebt der Rückstand mit Kalilauge gekocht auf Zusatz von Essigsäure Ammelin $C_6H_6N_6$.

Chlorgas zersetzt den Xanthanwasserstoff beim gelinden Erwärmen unter Bildung von Chlorschwefel, Chlorcyan und Salzsäure neben einem weissen und einem braunrothen Körper, der unlöslich in Wasser und löslich in Weingeist ist.

Wird Chlorgas in die wässerige Lösung von Xanthanwasserstoff geleitet, so bildet sich ein gelber Niederschlag, der bei weiterer Einwirkung von Chlor sich löst unter Bildung von Salzsäure und Schwefelsäure.

Salzsäure zersetzt beim Sieden etwas Ueberschwefelblausäure unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Schwefel:

$$H_2Cy_2S_6 + 8HO = 2C_2O_4 + 2NH_3 + 4HS + 2S.$$

Salpetersäure zersetzt es leicht in der Wärme unter Bildung von Kohlensäure, Schwefelsäure und Ammoniak.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Xanthanwasserstoff in der Kälte, Wasser scheidet ihn unzersetzt wieder aus; beim Erwärmen mit Schwefelsäure wird er zersetzt unter Entwickelung schwefliger Säure.

Wässerige Alkalien zersetzen die Persulfocyanwasserstoffsäure, es bildet sich Rhodanmetall unter Abscheidung von Schwefel:

$$H_2Cy_2S_6 + 2KO. = 2(K.CyS_2) + 2HO + 2S.$$

Völckel nahm an, dass sich hier Salze bilden, die mehr Schwefel als die Rhodanmetalle und weniger als die Xanthanmetalle enthalten.

Beim Auflösen von Xanthanwasserstoff in wässerigem Ammoniak löst sich der grösste Theil als Xanthanammonium, ein kleiner Theil wird zersetzt, unter Abscheidung von Schwefel, dabei soll weder Schwefelammonium noch Rhodanammonium entstehen (Völckel).

Die Xanthanwasserstoffsäure bildet beim Lösen in wässerigen Alkalien die Xanthan-Alkalimetalle oder Alkalimetall-Xanthanüre, die noch nicht rein dargestellt sind. Ihre Lösung wie die Lösung der freien Säure wird durch Bleisalze gelb gefällt, ebenso durch Zinnchlorür, Kupfervitriol und salpetersaures Silber; durch Quecksilberchlorid gelblich weiss, Platinchlorid giebt einen braungelben Niederschlag.

Blei-Xanthanür, $Pb_2Cy_2S_6$, wird durch Fällen der heissen wässerigen Lösung der freien Säure mit Bleizucker erhalten. Der Niederschlag ist gelb, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren. Das Salz fängt schon bei 100° C. an sich zu zersetzen; stärker erhitzt giebt es viel Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Cyan, und hinterlässt Schwefelblei.

Ein basisches Blei-Xanthanür, $Pb_2Cy_2S_6 + PbO$, wird erhalten, wenn man die wässerige oder weingeistige Lösung der freien Säure mit Bleiessig fällt. Säuren entziehen diesem Salz Bleioxyd und hinterlassen das Xanthanür $Pb_2Cy_2S_6$. *Fe.*

Xantharin[1]) **und Xanthurin** ist das Zersetzungsproduct von äthersulfokohlensaurem Salz genannt (vergl. 2. Aufl. Bd. I, S. 249). Es ist hier zu bemerken, dass in verschiedenen Abhandlungen von Couërbe die Namen Xanthil und Xantharin verwechselt sind.

Xantheïn nannten Fremy und Cloëz den in Wasser löslichen gelben Farbstoff der Blumenblätter (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 103). Filhol giebt an, dass dieser Körper in verschiedenen Blüthen allein oder zusammen mit Cyanin vorkomme.

Xanthelen nannte Zeise ein Oel, welches neben äthersulfokohlensaurem Kupferoxydul erhalten wird durch Fällen des äthersulfokohlensaurem Kali mit Kupferoxydsalz (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 250). Es ist nach Debus identisch mit Aethersulfokohlensaurem Aethyloxyd (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 245).

Xanthen, Xanthensulfid. Nach Völckel bleibt beim Erhitzen von Xanthanwasserstoff bei etwa 150° C. ein eigenthümlicher Körper $C_6H_4N_4S_4$; er nennt ihn Xanthensulfid und betrachtet ihn als das Sulfid des Xanthens $C_6H_4N_4$ (s. S. 820).

Xanthicoxyd, syn. **Xanthin** von Marcet.

Xanthil ist nach Couërbe ein Bestandtheil (neben Xanthurin s. d.) des von Zeise Xanthogenöl genannten Körpers, und hat nach ihm die Zusammensetzung $C_4H_5O_3$ (s. unter Xanthogensaures Kali 2. Aufl. Bd. I, S. 249).

Xanthin, Xanthicoxyd, Xanthoxyd. Ein stickstoffhaltender Körper, von Marcet [2]) entdeckt. Formel: $C_{10}H_4N_4O_4$, rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}C_4N_2\\C_2O_2\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$, oder $\left.\begin{matrix}C_4N_2\\C_2N\\C_4H_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}NO_2$ (Strecker). Dieser Körper ward von Marcet (1819) zuerst als Bestandtheil eines von Babington aufgefundenen nur 8 Gran schweren Harnsteines gefunden. Liebig und Wöhler fanden das Xanthin in einem von Langenbeck aufgefundenen etwa 18 bis 20 Grm. schweren Steine; sie gaben zuerst die Zusammensetzung des Xanthins an. Das sind die beiden einzigen bekannten Xanthinsteine. Bence Jones fand dann später Xanthin in dem Harnsediment eines Knaben.

[1]) Berzelius' Jahresber. Bd. XXI, S. 504; Bd. XXII, S. 530.

[2]) Marcet, Essay on the chem. history and chem. treatm. of calc. disorders, London 1819; Schweigg. Journ. Bd. XXVI, S. 29. — Liebig u. Wöhler, Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 393; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 340. — Göbel, Jahresber. von Liebig u. Kopp 1851, S. 604; 1852, S. 712. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVII, S. 314; Bd. CXII, S. 257, 275 u. 279; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 482; Bd. LXXXI, S. 98; Chem. Centralbl. 1858, S. 315; 1860, S. 124; Jahresber. 1858, S. 546; 1859, S. 605. — Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 141; Bd. CXVIII, S. 151; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 349; Chem. Centralbl. 1859, S. 134; 1861, S. 604; Jahresber. 1858, S. 546; 1861, S. 526. — Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 28; Bd. CXVI, S. 102; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 172; Bd. LXXXIII, S. 121; Chem. Centralbl. 1859, S. 772; 1861, S. 63; Jahresber. 1859, S. 603; 1860, S. 579. — Bence Jones, Quart. Journ. of Chem. Soc. Vol. XV, p. 78; Chem. Centralbl. 1862, S. 752.

Strahl und Lieberkühn hatten schon früher angegeben, dass Xanthin im Menschenharn normal vorkomme, welche Angabe bisher für unrichtig gehalten ward, nun aber von Strecker für richtig erklärt wird.

J. Davy[1]) glaubte, dass die Excremente der Spinnen Xanthin enthalte; nach v. Gorup-Besanez[2]) ist es Guanin. Nach Unger und Phipson[3]) enthalten einige Guanosorten der Insel Jarvis Xanthin.

Scherer fand, dass dieser Körper ein normaler Bestandtheil des menschlichen Körpers sei, er fand ihn im Harn des Menschen, in der Pancreasdrüse, Milz und Leber des Ochsen, in der Thymus des Kalbes, im Muskelfleisch von Pferd, Ochs und von Fischen; er fand ferner Xanthin in der Milz bei Milztumor, in der Leber des Menschen bei acuter gelber Atrophie. Nach Scherer findet sich das Xanthin beim Pferde im Muskelfleisch (0,0026 Proc.) neben Hypoxanthin und Sarkin, in den Pancreas (0,0166 Proc.) neben Guanin, in Milz, Leber und Hirn neben Harnsäure. Almen fand in der Ochsenleber 0,02 Proc. Xanthin.

Göbel d. Aelt. gab an, das Xanthicoxyd in verschiedenen Harnsteinen und orientalischen Bezoaren gefunden zu haben, er nannte es harnige Säure; Göbel d. J. zeigte, dass dieser Körper aber nicht Xanthin sondern Ellagsäure sei (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 766).

Strecker stellte das Xanthin aus Guanin dar; nach Städeler ist jedoch das so erhaltene Product sehr ähnlich dem Xanthicoxyd von Marcet, aber doch nicht damit identisch; er nennt das Product daher Guanoxanthin. Nach Strecker und nach Scherer sind aber beide Körper wirklich identisch.

Die aus Xanthin bestehenden seltenen Harnsteine sind braun oder braungelb, zuweilen auf der Oberfläche weisslich erdig, sie sind glatt, haben die Härte der dichteren Harnsteine; sie werden beim Reiben wachsglänzend; sie zeigen blätteriges Gefüge, oder bestehen aus concentrischen Schichten und sind amorph; mit Wasser gekocht röthen sie Lackmus.

Das Xanthin lässt sich aus den Harnsteinen erhalten, wenn man sie in Kalilauge oder wässerigem Ammoniak löst, die Lösung mit Kohlensäure oder Essigsäure fällt und den weissen pulverigen Niederschlag nach dem Auswaschen trocknet. Das so erhaltene Xanthin bildet harte gelbliche nach dem Reiben wachsglänzende Stückchen.

In ähnlicher Weise lässt es sich aus Jarvis-Guano darstellen (Phipson).

Zur Darstellung von Xanthin aus Pferdefleisch wird dasselbe fein gehackt, mit kaltem Wasser 24 Stunden macerirt und dann abgepresst; der Rückstand wird danach auf einige Minuten in siedendes Wasser gebracht, um auch noch die schwerer löslichen Bestandtheile zu extrahiren, danach wird er schnell durch einen Seiher wieder getrennt. Die beiden Auszüge werden, nachdem der kalt bereitete zuerst aufgekocht und dann vom Coagulum getrennt ist, mit hinreichend Barytwasser gefällt, damit aufgekocht, filtrirt und eingedampft. Nach achttägigem Stehen scheidet sich Kreatin krystallisirt ab, gemengt mit etwas amorphem Hypoxanthin und Xanthin, welches letztere sich durch Ab-

[1]) Edinb. New. Phil. Journ. Vol. XI, p. 231 et 335.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 299 u. 304.
[3]) Chem. News (July 1862), Vol. VI, p. 16; Chem. Centralbl. 1863, S. 255.

schlämmen von Kreatin trennen lassen. Die Mutterlauge giebt mit Wasser verdünnt nach Zusatz von überschüssigem essigsauren Kupferoxyd und Abdampfen einen Niederschlag, der mit heissem Wasser ausgewaschen, dann in hinreichend Salzsäure gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wird; beim Verdampfen der heiss filtrirten Flüssigkeit scheiden sich zuerst gefärbte Krystallkrusten von schwerer löslichem unreinen Xanthinsalz ab, während Hypoxanthin grösstentheils in Lösung bleibt. Die schwerer lösliche Masse wird nun durch Auflösen in wässeriger Salzsäure und Behandeln mit Thierkohle gereinigt; es werden so weisse Krystallrinden erhalten, aus welchen durch Behandeln mit Ammoniak reines Xanthin abgeschieden wird.

Das Xanthin lässt sich auch aus Fleisch und anderen thierischen Substanzen so darstellen, dass man sie mit Glaspulver oder grobem Quarzsand gleichmässig zerrieben mit Weingeist anrührt, erwärmt und abpresst; der Rückstand wird dann einige Stunden mit Wasser von 50° C. digerirt; die abgepresste Flüssigkeit wird darauf mit der weingeistigen Lösung gemengt und die Flüssigkeit wird abgedampft, das Albumin abfiltrirt und das Filtrat nach einander mit Bleizucker, Bleiessig und zuletzt mit essigsaurem Quecksilberoxyd gefällt. Die mit Bleiessig und mit Quecksilbersalz erhaltenen Niederschläge werden in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, wonach das Filtrat beim Abdampfen Hypoxanthin mit Xanthin giebt, welche durch Salzsäure wie oben angegeben getrennt werden. Hundefleisch gab 0,025 Proc., Lendenmuskel des Ochsen gab 0,0156 Proc., und Ochsenleber gab 0,113 Proc. Xanthin und Hypoxanthin. Pancreas und Nieren gaben weniger als Leber, Milz weniger, Speicheldrüsen, Halslymphdrüsen und Hirn des Ochsen am wenigsten (Städeler).

Das so erhaltene Xanthin ist ein weisses amorphes Pulver (Scherer).

Guanin $C_{10}H_5N_5O_2$ unterscheidet sich in der Zusammensetzung von Sarkin $C_{10}H_4N_4O_2$ durch NH; das Xanthin $C_{10}H_4N_4O_4$ unterscheidet sich vom Sarkin durch den grösseren Gehalt an Sauerstoff. Nach Strecker lässt sich nun das Guanin durch salpetrige Säure in einen Körper umwandeln, der höchst wahrscheinlich Xanthin und Nitroxanthin ist, durch Reduction wird die Nitroverbindung dann auch in Xanthin verwandelt:

$$\underbrace{C_{10}H_5N_5O_2}_{\text{Guanin}} + 3\,O = \underbrace{C_{10}H_4N_4O_4}_{\text{Xanthin}} + HO + N.$$

Zur Darstellung dieses Xanthins wird Nitroguanin in salzsaurer Lösung durch Zink oder Eisen, besser in alkalischer Lösung durch Erhitzen mit Eisenvitriol reducirt; die vom Eisenoxydoxydul abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Essigsäure einen flockigen Niederschlag von Xanthin.

Besser ist es, das Guanin in kochender Salpetersäure von 1,15 bis 1,20 zu lösen, und die heisse Lösung allmälig mit festem salpetrigsauren Kali zu versetzen bis zu einer starken Entwickelung rother Dämpfe; es wird dann hinreichend Wasser zugesetzt und danach der in citrongelben Flocken ausgefällte Körper (ein Gemenge von Xanthin mit Nitroxanthin) in Ammoniak gelöst; diese Lösung wird mit Eisenvitriol versetzt bis schwarzes Eisenoxydul niederfällt, worauf das Filtrat zur Trockne verdampft wird; der Rückstand wird mit kaltem Wasser zur Entfernung des schwefelsauren Ammoniaks gewaschen, dann in Ammoniak gelöst, und das Filtrat verdampft, wo Xanthin zurückbleibt (Strecker).

Aus Harn erhält Strecker das Xanthin, indem er ihn mit Barytwasser fällt, das Filtrat eindampft und die sehr concentrirte Mutterlauge nach Zusatz von Wasser mit essigsaurem Kupfer kocht; der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen, in warmer Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silber gefällt; der mit Wasser ausgewaschene Niederschlag wird aus heisser verdünnter Salpetersäure krystallisirt, die Krystalle werden mit ammoniakalischer Silberlösung behandelt, um ihnen die Salpetersäure zu entziehen; der ausgewaschene Niederschlag wird in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt, das Filtrat giebt beim Abdampfen Xanthin.

Das Xanthin scheidet sich aus der wässerigen Lösung in häutigen Schuppen ab, beim längeren Stehen der alkalischen Lösung in deutlich krystallinischen Blättchen. Es löst sich selbst in kochendem Wasser schwer und scheidet sich nach Marcet beim Erkalten als weisses Häutchen ab; die Menge des gelösten Xanthins wird sehr verschieden angegeben; das aus Harnsteinen dargestellte Xanthin löst sich nach Städeler in 1200 Thln. siedendem und 14000 Thln. kaltem Wasser; das aus Pferdefleisch dargestellte Xanthin löst sich nach Scherer in 1147 bis 1166 Thln. kochendem Wasser, beim Erkalten scheidet sich der grösste Theil als amorphes Pulver wieder ab. Nach Strecker ist die Löslichkeit des Xanthins nach der Darstellung sehr verschieden, das aus Nitroguanin mit Eisenvitriol in alkalischer Lösung dargestellte Xanthin löst sich in 723 Thle. kochendem und 1950 Thln. kaltem Wasser; das aus Guanin mit Salpetersäure und salpetrigsaurem Kali und nachheriger Reduction erhaltene Xanthin löst sich in 1310 Thln., der Rückstand erst in 1380 Thln. kochendem Wasser. Aus einer alkalischen Lösung durch Essigsäure gefällt ist es viel löslicher, es brauchte dann 396, der Rückstand aber 570 Thle. kochendes Wasser, oder 2120 Thln. kaltes Wasser. Scherer bemerkte, dass beim Behandeln von Xanthin mit Wasser von mittlerer Temperatur der Rückstand immer schwerer löslich werde. Nach Almen löst sich das Xanthin bei 16° C. in etwa 14500 Thln., bei 100° C. in 1400 bis 1500 Thln. Wasser. Danach zeigt sich also die Lösungsfähigkeit des Xanthins sehr veränderlich, und ein Unterschied in der Löslichkeit kann also nicht als Grund angesehen werden für die Verschiedenheit des Xanthins aus Harnsteinen und dem aus Guanin.

Das Xanthin setzt sich aus der Lösung in kochendem Wasser beim Erkalten in Flocken ab, die unter dem Mikroskop aus rundlichen Kugeln bestehen (in Wasser schwerer löslich), welche beim Drücken Wachsglanz annehmen; zugleich scheiden sich auch grössere unregelmässige (in Wasser leichter lösliche) Krystallaggregate ab (Scherer). Die wässerige Lösung des Xanthins geht leicht in Fäulniss über. Es löst sich nicht in Weingeist oder Aether. Bei 150° C. verliert es nichts an Gewicht; stärker erhitzt sublimirt ein kleiner Theil unzersetzt; der grösste Theil zersetzt sich, es bildet sich kohlensaures Ammoniak, Cyanammonium und ein gelbes Oel, aber kein Harnstoff. Bei Zutritt von Luft erhitzt verbrennt es mit dem Geruch nach verbranntem Haar. Xanthin löst sich in heisser Salpetersäure ohne Gasentwickelung, beim Abdampfen bleibt eine lebhaft citrongelbe Masse, welche sich in Wasser mit hellgelber in Kalilauge mit rother Farbe löst, letztere Lösung giebt mit Salmiak einen gelben Niederschlag. Die Silber-

verbindung von Xanthin giebt mit Jodmethyl erhitzt einen mit Theobromin ($C_{14}H_8N_4O_4$) isomeren aber nicht damit identischen Körper. Das Xanthin verbindet sich mit Basen und mit Säuren. Es löst sich in wässerigen Alkalien leichter als in Wasser; es löst sich in Kali, Natron und Ammoniak und in einfach-kohlensaurem Kali oder Natron, nicht in den doppelt-kohlensauren Alkalien; aus einer heiss gesättigten Lösung von Xanthin in wässerigem Ammoniak scheidet sich beim Erkalten Xanthin-Ammoniak krystallinisch ab; es ist löslich in Wasser, wird durch Abdampfen zersetzt. Säuren, auch Essigsäure und Kohlensäure fällen es aus diesen Lösungen, beim Erwärmen auch Salmiak.

Beim Kochen von Xanthin mit Barytwasser bildet sich eine wenig lösliche Verbindung: $2(BaO.HO) + C_{10}H_4N_4O_4$ (Strecker).

Die kalt gesättigte wässerige Lösung von Xanthin wird durch Quecksilberchlorid weiss gefällt; essigsaures Kupfer scheidet beim Erhitzen gelbgrüne Flocken ab, salpetersaures Silber giebt einen gallertartigen Niederschlag, der sich nur wenig in Ammoniak, leicht in warmer verdünnter Salpetersäure löst und aus dieser Lösung sich krystallinisch abscheidet. Bleizucker fällt die wässerige Lösung nicht; Bleiessig sehr wenig. Die Lösung von Xanthin in wässerigem Ammoniak giebt mit essigsaurem Blei einen weissen flockigen Niederschlag, der beim Stehen sich in glänzende Krystallschuppen verwandelt. Kadmiumchlorid und Zinkchlorid fällen die ammoniakalische Lösung weiss, die Niederschläge lösen sich in viel Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung von Xanthin wird durch Quecksilberchlorid und salpetersaures Quecksilberoxyd weiss gefällt; salpetersaures Silber giebt reichliche gelblichweisse Flocken von Xanthin-Silberoxyd, $2AgO.C_{10}H_4N_4O_4$ (Strecker), welche beim Kochen schwarz werden.

Aus der Lösung von Xanthin in Salpetersäure fällt salpetersaures Silber Flocken, die in der heissen Flüssigkeit nach und nach krystallinisch werden. Wahrscheinlich ist es eine Verbindung von Xanthin mit salpetersaurem Silber. Wasser entzieht dieser Verbindung Salpetersäure.

Phosphor-Molybdänsäure fällt die Lösung von Xanthin in Salpetersäure gelb; der Niederschlag löst sich in heisser mässig concentrirter Salpetersäure und scheidet sich beim Erkalten in gelben mikroskopischen Würfeln ab (Scherer).

Das Xanthin ist eine sehr schwache Base, es röthet kaum Lackmus, verbindet sich aber mit Säuren; es löst sich daher in wässerigen Säuren leichter als in Wasser, leichter in Salpetersäure als in Salzsäure.

Chlorwasserstoff-Xanthin: $C_{10}H_4N_4O_4.HCl$. Es scheidet sich aus der Lösung von Xanthin in heisser concentrirter Salzsäure in warzigen Anhäufungen von kleinen seideglänzenden Krystallen ab, unter dem Mikroskop spitze rhomboidische Blättchen bildend (nach Städeler Quadratoctaëder). Es löst sich nur schwierig in kochendem Wasser; die gesättigte Mutterlauge enthielt 1 Thl. Salz auf 153 Thln. Wasser.

Die gesättigte wässerige Lösung von Chlorwasserstoff-Xanthin giebt mit Platinchlorid versetzt gelbe nadelförmige Krystalle eines Doppelsalzes gemengt mit Krystallen von salpetersaurem Xanthin.

Salpetersaures Xanthin. Wird Xanthin in mässig concentrirter warmer Salpetersäure gelöst, so scheidet sich beim Erkalten oder Verdunsten salpetersaures Xanthin in gelben warzenförmigen Massen aus (Strecker).

Schwefelsaures Xanthin: $C_{10}H_4N_4O_4.2(HO.SO_3) + HO$.

Aus einer Lösung von feuchtem Xanthin in nicht ganz concentrirter Schwefelsäure scheidet sich beim Erkalten schwefelsaures Xanthin in dünnen durchsichtigen Krystallschuppen ab, die auf porösem Porcellan getrocknet werden können. Waschen mit Wasser entzieht ihm alle Schwefelsäure. *Fe.*

Xanthin von Unger. Unger hielt das von ihm entdeckte Guanin (s. d. Art. Bd. III, S. 724) zuerst für identisch mit Xanthicoxyd oder Xanthin, S. 822.

Xanthin nennen Schunck und Higgin den von Kuhlmann aus dem Krapp dargestellten gelben Farbstoff (s. unter Krapp Bd. VI, S. 606); nach Rochleder ist dieser Körper wie das Krappgelb von Runge wahrscheinlich unreine Ruberythrinsäure (s. d. Art. Bd. VI, S. 912).

Xanthin, syn. Blumengelb (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 102). Das Xanthin von Fremy und Cloëz ist später von Filhol [1]) weiter untersucht ohne wesentliche Resultate.

Xanthindenoxyd von Berzelius, syn. Hydrindin. Product der Einwirkung von Kali auf Indin (s. d. Art. Bd. IV, S. 59). Berzelius sah es als das Oxyd eines Radicals an, welches er Xanthinden nannte.

Xanthingas nannte Couërbe ein gasförmiges Zersetzungsproduct der xanthogensauren Salze $C_2HS_2O_2$, dessen Eigenthümlichkeit jedoch zweifelhaft ist (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 247 u. 249).

Xanthinocarpin nennt Cuzent [2]) einen gelben nicht näher untersuchten Farbstoff, der nach ihm enthalten ist in dem beim Einschneiden in die Rinde oder Früchte von *Inocarpus edulis* Forst. ausfliessenden Saft.

Xanthinsäure von Couërbe, syn. Xanthogensäure s. Aethersulfokohlensäure 2. Aufl. Bd. I, S. 243.

Xanthinspath, syn. Wulfenit.

Xanthit von Amity in New-York enthält nach Thomson [3]) 32,71 Kieselsäure, 36,31 Kalk, 12,28 Thonerde, 12,0 Eisenoxyd, 3,68 Manganoxyd, 0,6 Wasser, bildet undeutliche vierseitig prismatische Krystalle, derbe Partien und in Kalkstein eingewachsene Krystallkörner, spaltet nach den Prismenflächen, hat klein muschligen bis unebenen Bruch, ist grau bis schwarz, glasartig glänzend, durchscheinend bis an den Kanten, hat weissen Strich, die Härte = 5,5 und ist nach J. D. Dana [4]) Vesuvian. *K.*

Xanthitan nannte C. U. Shepard [5]) ein Mineral vom Green River in Henderson County in Nord-Carolina, welches wahrscheinlich eine Pseudomorphose nach Titanit ist, da seine mit Zirkon in verwit-

[1]) Compt. rend. T. L, p. 545; Jahresber. 1860, S. 535. — [2]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXV, p. 241; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1859, S. 564. — [3]) Edinb. Journ. of Sc. N. S. T. IV, p. 372. — [4]) Dessen Syst. of Min. [3. Edit.] p. 351. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX.

tertem Feldspath eingewachsenen Krystalle die Gestalt des Titanit haben. Es ist erdig, gelblichweiss, wenig glänzend bis schimmernd, zerbrechlich, hat die Härte = 3,5, das specif. Gew. = 2,7 bis 3,0, giebt im Glaskolben erhitzt Wasser, reagirt vor dem Löthrohre auf Titan und enthält ausser den nicht angegebenen Bestandtheilen 12,5 Proc. Wasser, Titansäure und Spuren von Zirkonerde. *K.*

Xanthobetinsäure nennt L. Meier eine nach seiner Angabe in den Wurzeln von *Beta vulgaris* L. enthaltene Säure, deren Untersuchung jedoch sehr unvollständig ist. Dieser Körper soll in grösserer Menge aus den stark getrockneten Rüben erhalten werden; der kalte wässerige Auszug der Wurzeln wird mit neutralem essigsauren Blei gefällt, der Niederschlag nach wiederholtem Auskochen mit Wasser mit 80procentigem Weingeist übergossen und der Auszug nach Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zur Trockne verdampft. Der braune Rückstand wird dann mit kaltem Alkohol ausgezogen; beim Verdampfen der Lösung bleibt amorphe rothgelbe Xanthobetinsäure, sie ist geruchlos, schmeckt sauer, ist sehr hygroskopisch, löst sich schwer in Aether, leichter in Alkohol oder Wasser.

Die Alkalien und Erdalkalien färben Xanthobetinsäure rosenroth, und bilden Verbindungen, aus welchen sich die Säure unverändert abscheiden lässt. Das Ammoniumoxydsalz bildet gelbbraune hygroskopische Krystallkörner. Das Barytsalz krystallisirt in gelblichen Blättchen, die in Wasser schwer löslich sind. Das Kalisalz bildet kleine Krystalle, die an der Luft langsam Wasser anziehen, und sich leicht in Wasser lösen, aber in absolutem Alkohol oder Aether unlöslich sind. Das Kalksalz ist dem Barytsalz ähnlich aber leichter löslich. Das Natronsalz ist krystallinisch, leicht in heissem Wasser löslich, aber nicht in Aether oder Alkohol.

Die in Wasser unlöslichen xanthobetinsauren Salze von Blei, Kupfer, Zink und den anderen schweren Metalloxyden werden durch Fällen der Alkalisalze erhalten. *Fe.*

Xanthochymus. Man hat irrigerweise angenommen, dass das sogenannte Gummigutt von *X. pictorius* stamme; der Saft dieser Pflanze ist graugrün, er enthält 65,5 Harz, 17,6 Gummi und 5,9 Holzfaser; er enthält kein flüchtiges Oel (Christison[1]).

Xanthocystin nannten Chevallier und Lassaigne[2]) eine Substanz, welche sie aus Miliartuberkeln eines seit 2 Monaten begrabenen Leichnams auszogen. Die Masse ist unlöslich in Wasser oder Alkohol, löst sich in Ammoniak oder verdünnten Säuren; sie wird beim Verdunsten dieser Lösungen in Krystallkörnern erhalten. Beim Erhitzen zersetzt sich dieser Körper.

Nach Frerichs und Städeler[3]) ist Xanthocystin wahrscheinlich identisch mit Tyrosin.

Xanthogen nannte Zeise den Schwefelkohlenstoff, weil er glaubte, dieser bilde mit Wasserstoff die Xanthogensäure, was er später als unrichtig erkannte.

[1]) Journ. de pharm. et chim. [3.] T. XVII, p. 241; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 347. — [2]) Journ. de chim. méd. [3.] T. VII, p. 208; Lehmann's phys. Chem. Bd. I, S. 146. — [3]) Müller's Archiv 1856, S. 37.

Xanthogen von Hope; Blumenharz von Clamor Marquardt. Hope[1]) nannte Xanthogen eine im Pflanzenreich nach seiner Ansicht sehr verbreitete Substanz, welche durch Alkalien gelb gefärbt wird. Nach Filhol[2]) ist diese Substanz nicht in solchen Blüthen enthalten, welche durch Alkalien rein blau oder violet ohne Beimischung von Grün gefärbt werden, auch nicht in den Moosen und in den im Dunkeln gewachsenen Pflanzen; diese Substanz sei sonst aber sehr verbreitet; sie sei gelb unkrystallisirbar und nicht flüchtig, löslich in Wasser, Alkohol und Aether; sie giebt mit Säuren farblose Lösungen, die durch Alkalien schön gelb werden.

Xanthogenamid, syn. **Xanthamid**.

Xanthogenöl nannte Zeise ein Product der trockenen Destillation von xanthogensaurem Kali (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 249), welches er später als ein Gemenge erkannte von Mercaptan mit Thialäther und Aethylbisulfuret.

Xanthogensäure (von Zeise) syn. **Aethersulfokohlensäure** (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 243). Hlasiwetz hat eine Reihe Salze der Säure mit Arsen, Antimon, Chrom, Kobalt, Nickel, Eisen, Wismuth und Quecksilber dargestellt[3]).

Xanthogensäuren. So bezeichnet man analog der eigentlichen Xanthogensäure die durch Einwirkung von Kohlensulfid bei Gegenwart von starken Basen auf Alkohole entstehenden Säuren.

Bis jetzt sind nur die aus Methyl- Aethyl- und Amylalkohol entstehenden Säuren dargestellt, die Methyloxydsulfokohlensäure (s. Bd. V, S. 267), die Aethyl- und die Amyloxydsulfokohlensäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 243 und S. 800).

Xanthoglobulin, nannte Scherer[4]) einen von ihm in der Leber, Milz und anderen Organen neben Hypoxanthin (s. Sarkin) aufgefundenen Stoff[5]), der unter dem Mikroskop in der Gestalt gelber Kugeln erschien, und sich in der Reaction mit Salpetersäure dem Hypoxanthin sehr ähnlich verhielt, dagegen bei der Einwirkung von Kalihydratlösung auf das Umwandlungsproduct durch Salpetersäure sich vom Hypoxanthin dadurch unterschied, dass er anstatt rothgelbe sogleich tief rothe Färbung zeigte, die durch Erwärmen in ein prachtvolles Violettroth überging. Späterhin fand Scherer, dass dieser Körper, den er in beträchtlicher Menge aus der Bauchspeicheldrüse erhielt, ein Gemenge ist von Hypoxanthin und Xanthin[6]). *G.-B.*

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. X, S. 269; Berzelius' Jahresber. Bd. XVIII, S. 380. — [2]) Literatur s. unter Xanthëin. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII, S. 87. — [4]) Scherer, Verhandl. d. physikal. med. Gesellsch. zu Würzburg, Bd. VII, S. 263; Derselbe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 257.

[5]) Nach Limpricht findet er sich auch in der Fischfleischflüssigkeit. Voit fand an alten Weingeistpräparaten von Fischen die Oberfläche der letzteren häufig mit schönen weissen Krystalldrusen übersäet, die in allen ihren Eigenschaften dem von Scherer beschriebenen Xanthoglobulin gleichen; ob sie damit identisch sind, bleibt noch zu erweisen. *Fe.*

[6]) Nach einer Mittheilung von Voit enthält der von ihm für Xanthoglobulin gehaltene Körper 8,7 Proc. Stickstoff; Xanthin hat aber 36,8 Proc., Hypoxanthin 41,2 Proc. Stickstoff. *Fe.*

Xanthokobaltsalze nennen Genth und Gibbs[1]) die bei Einwirkung von salpetriger Säure auf ammoniakalische Kobaltsalzlösung entstehenden gelben Salze. Fischer hatte zuerst beobachtet, dass salpetrigsaures Kali mit salpetersaurem Kobaltoxydul zusammengebracht ein gelbes Salz gebe, welches später als salpetrigsaures Kobaltoxyd-Kali ($3\,KO\,.\,Co_2\,O_3\,.\,5\,NO_3 + 3\,HO$) erkannt ward (s. unter Salpetrigsaure Salze Bd. VII, S. 191). Die Xanthokobaltsalze sind Salze, welche bei Einwirkung von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure auf ammoniakalische Lösungen von Kobaltoxydulsalz oder Fuskokobaltiaksalz oder auf neutrale Lösungen von Roseo- oder Purpureokobaltsalz entstehen. Das in den Salzen mit den Säuren verbundene für sich nicht isolirte Oxyd ist ($Co_2\,O_3\,NO_2\,.\,5\,NH_3$), vielleicht aber ($Co_2\,O_3\,NO_3\,.\,5\,NH_3$). Da die Verbindungen alle noch Wasser enthalten, so lässt sich nicht mit Sicherheit entscheiden, ob die Formel ($Co_2\,O_3\,NO_2\,.\,5\,NH_3$) . HO oder ($Co_2O_3\,.\,NO_3\,.\,5\,NH_3$) die richtigere ist; die erstere unterscheidet sich von der letzteren nur durch das Plus von 1 Aeq. H; ob 1 Aeq. Wasserstoff mehr oder weniger vorhanden ist, lässt sich durch die Analyse nicht mehr mit Sicherheit feststellen. Das Radical dieser Verbindungen ist ($Co_2\,O\,.\,NO_2\,.\,5\,NH_3$) oder $Co_2\,O\,.\,NO_3\,.\,5\,NH_3$); es ist zweiatomig. Schiff[2]) bezeichnet die in diesen Salzen enthaltene nitrirte Basis als Azodiamikobalticonium; das salpetersaure Salz ist nach ihm: $\left.\begin{matrix} N_3(Co_2(NH_4)_2\,H_6\,NO_2 \\ (NO_4)_2\,H \end{matrix}\right\} O_6$. Braun[3]) nimmt salpetrige Säure in den Xanthokobaltsalzen an, und betrachtet sie als Verbindungen von salpetrigsaurem Roseokobaltoxyd.

Man stellt die Xanthokobaltoxydsalze dar, indem man Salpetersäure mit Stärkmehl oder Sägespänen kocht und das Gasgemenge von Stickoxyd mit salpetriger Säure und hauptsächlich Untersalpetersäure (neben Kohlensäure) in die ammoniakalische Kobaltsalzlösung oder in die Lösung von Roseo- oder Purpureokobaltsalz (diese Lösung kann neutral, sauer oder ammoniakalisch sein) leitet; die Flüssigkeit färbt sich allmälig dunkel röthlichbraun und setzt beim Abkühlen das schwerlösliche Xanthokobaltoxydsalz ab. Wird die salpetrige Säure in eine saure Kobaltsalz und Ammoniaksalz enthaltende Lösung geleitet, so scheidet sich das dem Fischerschen Kalisalz (s. oben) entsprechende Ammoniumoxydsalz als gelbes krystallinisches Pulver ab.

Die Xanthokobaltsalze sind dunkel weingelb oder braungelb, sie lösen sich wenig in kaltem wie in heissem Wasser, die verdünnten Lösungen sind gelb die concentrirten dunkelbraun. Diese Lösungen werden beim Erhitzen zersetzt, einige leicht schon unter der Siedhitze, andere langsam selbst beim Kochen; es entwickelt sich hierbei Ammoniak, während ein schwarzes oder dunkelbraunes Pulver sich abscheidet. Der Zusatz von einigen Tropfen Essigsäure bis die Lösung schwach sauer ist, ist meistens genügend die Zersetzung bei mässiger Wärme zu verhindern. Auch Mineralsäuren verhindern die Entwickelung von Ammoniak, aber es tritt dann leicht Entwickelung von Stickoxydgas unter Bildung von Purpureokobaltsalz ein.

[1]) Researches on the Ammonia-Cobalt-Bases. Washington 1856; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 308; Journ. f. prakt. Chem. Bd LXXII, S. 164; Chem. Centralbl. 1858, S. 261; Jahresber. 1857, S. 239. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 35. — [3]) Ebend. Bd. CXXV, S. 175.

Beim Erhitzen der trockenen Xanthokobaltsalze findet leicht Zersetzung statt unter Entwickelung von rothen Dämpfen und von Ammoniak, während Kobaltoxyd als schwarzes Pulver zurückbleibt.

Die gelösten Xanthokobaltsalze werden durch überschüssige Kalilauge röthlich gelb gefärbt, durch Goldchlorid gelb, durch Platinchlorid gelbroth. Zinnchlorür giebt beim Stehen gelbe körnige Krystalle, Quecksilberchlorür giebt einen röthlichgelben Niederschlag. Ferrocyankalium scheidet gelbrothe Krystalle ab; Ferridcyankalium, Kobaltidcyankalium, kohlensaure Alkalien, Jodkalium und Bromkalium sowie phosphorsaure und pyrophosphorsaure Alkalien bewirken keine Fällung.

Neutrales chromsaures Kali giebt einen hellgelben Niederschlag, das doppelt-chromsaure Salz giebt orangerothe Nadeln. Oxalsaures Ammoniak giebt einen hellgelben voluminösen Niederschlag; pikrinsaures Ammoniak fällt hellgelbe Nadeln.

Xanthokobaltochlorid: $(Co_2O \cdot NO_2 \cdot 5\,NH_3)\,Cl_2 + HO$ oder $(Co_2O \cdot NO_3 \cdot 5\,NH_3)\,Cl_2$. Die Lösung des schwefelsauren Salzes wird mit gelöstem Chlorbarium vorsichtig ausgefällt und das Filtrat nach Zusatz von etwas Essigsäure bei mässiger Wärme eingedampft. Das Xanthokobaltchlorid bildet braungelbe schön irisirende Krystalle, die wenn sie grösser sind eine röthliche Färbung zeigen. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, beim Kochen damit zersetzt es sich, ebenso bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entwickeln sich schon unter der Glühhitze rothe Dämpfe, dann entweicht Ammoniak und im Rückstand bleibt zuletzt ein höheres Kobaltoxyd. Die wässerige Lösung des Chlorids wird durch Einwirkung von reducirenden Substanzen zersetzt unter Bildung von Ammoniak- und Kobaltoxydulsalz. So wirkt auch Schwefelwasserstoff; ist die Lösung dabei neutral, so scheidet sich Kobaltsulfuret CoS neben Schwefel ab.

Xanthokobaltchlorid-Goldchlorid: $(Co_2O \cdot NO_2 \cdot 5NH_3)\,Cl_2 + AuCl_3 + 2\,HO$ oder $(Co_2O \cdot NO_3 \cdot 5NH_3)\,Cl_2 + AuCl_3 + HO$. Scheidet sich beim Mischen beider Lösungen in gelben Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden. Das Doppelsalz bildet schöne braungelbe irisirende rhombische Prismen.

Xanthokobalt-Platinchlorid: $(Co_2O \cdot NO_2 \cdot 5\,NH_3.)\,Cl_2 \cdot 2\,PtCl_2 + 2\,HO$ oder $(Co_2O \cdot NO_3 \cdot 5\,NH_3.)\,Cl_2 \cdot 2\,PtCl_2 + HO$. Es wird wie das Goldsalz dargestellt. Es ist schön röthlichgelb, löst sich in kaltem und auch in heissem Wasser nur schwierig; aus heisser verdünnter Salzsäure lässt es sich unzersetzt umkrystallisiren.

Xanthokobaltchlorid-Quecksilberchlorid: $(Co_2O \cdot NO_2 \cdot 5\,NH_3.)\,Cl_2 \cdot 4\,HgCl + 2\,HO$ oder $Co_2O \cdot NO_3 \cdot 5\,NH_3.)\,Cl_2 \cdot 4\,HgCl + HO$. Wird durch Fällen in blassbräunlichen talkartigen Blättchen erhalten, die aus heissem Wasser mit Zusatz von etwas Säure umkrystallisirt braungelbe Nadeln geben.

Xanthokobaltferrocyanid: $(Co_2O \cdot NO_2 \cdot 5NH_3)\,Cfy + 7\,HO$ oder $(Co_2O \cdot NO_3 \cdot 5\,NH_3) \cdot Cfy + 6\,HO$. Es wird durch Fällen des salpetersauren Salzes mit Ferrocyankalium erhalten (das schwefelsaure Salz oder das Chlorid geben dabei nur Trübung). Dies Salz scheidet sich in sehr schönen orangerothen Krystallen ab, die im reflectirten Licht Dichroismus zeigen; die ordentlich gebrochenen Strahlen erscheinen blassröthlichorange, die ausserordentlich gebrochenen hellorange. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser, durch heisses

wird es sogleich zersetzt. Die Krystalle werden beim Aufbewahren dunkler, sie verlieren über Schwefelsäure Wasser und werden dabei theilweise zersetzt.

Oxalsaures Xanthokobaltoxyd: $(Co_2O \cdot NO_2 \cdot 5NH_3)O_2 \cdot C_4O_6 + 5HO$ oder $(Co_2O \cdot NO_3 \cdot 5NH_3)O_2 \cdot C_4O_6 + 4HO$. Dieses Salz scheidet sich ab, wenn die wässerige Lösung des salpetersauren oder schwefelsauren Xanthokobalts mit oxalsaurem Ammoniak versetzt wird; man erhält es so in blassgelben Krystallnadeln, die mit kaltem Wasser abgewaschen und dann über Schwefelsäure in einem lufterfüllten Raume getrocknet werden. Das Salz ist fast unlöslich in kaltem Wasser und selbst in heissem Wasser schwer löslich; es wird beim Kochen mit Wasser rasch zersetzt.

Salpetersaures Xanthokobaltoxyd: $(Co_2O \cdot NO_2 \cdot 5NH_3)O_2 \cdot 2NO_5 + HO$ oder $(Co_2O \cdot NO_3 \cdot 5NH_3)O_2 \cdot 2NO_5$. Das Salz wird leicht rein erhalten, wenn man in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul oder in eine mit wenig Ammoniak versetzte Lösung von salpetersaurem Purpureokobaltsalz oder Roseokobaltsalz salpetrige Säure leitet, bis die Lösung eine hellorangegelbe Farbe angenommen hat; bei Anwendung reiner Materialien setzt sich beim Erkalten dann reines Xanthokobaltnitrat fast vollständig ab, so dass die Mutterlauge nur noch geringe Mengen des Salzes enthält neben salpetersaurem Ammoniak. Braun versetzt eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Kobaltoxydul mit einem Ueberschuss von concentrirtem alkoholischen Ammoniak, und leitet dann in die kalt gehaltene Lösung salpetrige Säure (aus Stärkmehl und Salpetersäure). Der gelbe flockige Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit Alkohol aus heissem Wasser umkrystallisirt. Mit salpetersaurem Silber oder Blei erhitzt, scheidet sich unlösliches Kobaltoxyd ab. Das salpetersaure Xanthokobaltoxyd krystallisirt in kleinen glänzenden hellbraungelben Quadratoctaëdern, welche dichroistisch sind, die ordentlich gebrochenen Strahlen sind blassorange, die ausserordentlich gebrochenen hellorangegelb. Das Salz löst sich schwer in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser. Salpetersäure fällt es aus dieser Lösung unverändert. Die wässerige Lösung zersetzt sich beim Kochen für sich wie bei Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure. Beim längeren Kochen mit Essigsäure oder Oxalsäure bildet sich essigsaures oder oxalsaures Kobaltoxydul. Auch durch Erhitzen des trockenen Salzes wird es zersetzt.

Schwefelsaures Xanthokobaltoxyd: $(Co_2O \cdot NO_2 \cdot 5NH_3)O_2 \cdot S_2O_6 + HO$ oder $(Co_2O \cdot NO_3 \cdot 5NH_3)O_2 \cdot S_2O_6$. Das Salz wird aus dem Sulfat in analoger Weise dargestellt wie salpetersaures Xanthokobalt aus dem Nitrat. Das Salz krystallisirt in braungelben dünnen rhombischen Platten, die sich wenig in kaltem, viel leichter in heissem Wasser lösen; die neutrale Lösung wird beim Erhitzen rasch zersetzt. Das Salz löst sich in concentrirter Schwefelsäure ohne bedeutende Entwickelung von Stickoxyd zu einer rothen Flüssigkeit; auf Zusatz von Wasser entweicht reichlich Stickoxyd unter Aufbrausen; die rothe Flüssigkeit enthält dann hauptsächlich schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak. Verdünnte Säuren geben die wässerige Lösung des Salzes beim Kochen unter Bildung von Purpureokobaltsalz. Wässerige schweflige Säure löst das Salz ohne Zersetzung, beim Kochen entwickelt sich Chlor (wahrscheinlich auch Stickoxydul) und es entsteht schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak. Die wässerige Lö-

sung wird auch beim Kochen mit Harnstoff zersetzt; es entwickelt sich ein farbloses und geruchloses Gas (Stickgas?). *Fe.*

Xanthokon, $3AgS.AsS_5 + 2(3AgS.AsS_3)$ nach C. F. Plattner[1]), von der Grube Himmelfürst zu Erbisdorf bei Freiberg in Sachsen. Er krystallisirt nach A. Breithaupt[2]) in hexagonalen rhomboëdrischen Tafeln, ist braun bis pomeranzengelb, demantartig glänzend, durchsichtig bis durchscheinend, sehr leicht zersprengbar, etwas spröde, hat die Härte = 2 bis 3 und das specif. Gew. = 5,0 bis 5,2. Der Strich ist gelb bis bräunlich. Er spaltet nicht sehr deutlich nach der Basisfläche und den Flächen eines spitzen Rhomboëders mit dem Endkantenwinkel = 71° 32′ und hat muschligen bis unebenen Bruch. Nach C. F. Plattner schmilzt er im Glasrohre und giebt bei Rothglühhitze ein Sublimat von Schwefelarsenik. Auf Kohle geschmolzen, giebt er zuerst Dämpfe von Schwefel und Arsen, Beschlag von arseniger Säure und entwickelt später nur schweflige Säure; zuletzt hinterlässt er ein Silberkorn. *K.*

Xantholcin, angeblich ein gelber Farbstoff in den Samenhüllen von Sorghum (s. d. Art. Bd. VIII, S. 71).

Xantholeïn oder Sorghum-Gummigutt ist ein gelber Farbstoff genannt, welcher sich in der Rinde des Rohres von Sorghum findet (Sicard, Itier und Joulie[3]).

Xanthomethylsäure, syn. Methyloxydsulfokohlensäure (s. Bd. V, S. 269).

Xanthonsäure syn. Xanthogensäure s. Aethersulfokohlensäure 2. Aufl. Bd. I, S. 243.

Xanthopensäure. Zersetzungsproduct des Opiammons durch wässerige Alkalien (s. Opiammon Bd. V, S. 703).

Xanthophenylsäure nennt Fol[4]) ein durch Erhitzen von Phenylsäure oder Cresylsäure mit Arsensäure erhaltenes Product, dessen Zusammensetzung nicht untersucht ist. Nach Fol sollen 5 Gewichtsthle. Phenylsäure oder Cresylsäure mit 3 Gewichtsthln. trockener feingepulverter Arsensäure 12 Stunden lang unter Umrühren auf 100° C. erhitzt werden; nach dieser Zeit wird die Temperatur auf 125° C. gesteigert und 6 Stunden unterhalten. Die Masse bläht sich zuerst auf, sinkt aber allmälig wieder zusammen und bildet eine teigige Masse, die nicht mehr nach Phenylsäure riecht.

Man setzt nun 10 Gewichtsthle. Essigsäure (von 7°B.) zu, und erhitzt damit bis zur Auflösung; die dunkel gefärbte Lösung wird abgegossen und nochmals mit 2 Thln. Essigsäure behandelt.

Die sauren Lösungen werden filtrirt mit 12 Thln. Wasser (auf 5 Thle. der ursprünglichen Phenylsäure) versetzt und mit Kochsalz gesättigt; es schlägt sich der Farbstoff nieder und bleibt nach dem Abfiltriren als brauner Teig zurück, der nochmals in Wasser gelöst und wie-

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXIV, S. 275. — [2]) Ebendas. S. 272. — [3]) Compt. rend. T. XLIV, p. 19 et 141. — [4]) Repert. de chim. appl. 1862, Juni p. 179; Chem. Centralbl. 1863, S. 318; Polytechn. Centralbl. 1862, S. 1166.

der mit Kochsalz gefällt wird. Nach dem Abfiltriren auf porösem Porcellan getrocknet bildet er braunrothe glänzende Massen. So ist der Farbstoff für viele Zwecke hinreichend rein; um ihn vollständig zu reinigen, wird er mit überschüssigem kohlensauren Baryt und Wasser gekocht, wobei die Unreinigkeiten zurückbleiben; das Filtrat enthält den reinen Farbstoff mit Baryt verbunden; man schlägt den Baryt durch Schwefelsäure nieder und fällt aus der filtrirten Flüssigkeit den Farbstoff wieder durch Kochsalz.

Der reine Farbstoff ist gelb, er löst sich mit goldgelber Farbe in Wasser; aus einer kochend gesättigten wässerigen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in Blättchen ab; er löst sich auch in Alkohol, Holzgeist oder Aether, nicht in Benzol. Säuren, selbst concentrirte Schwefelsäure, lösen den Farbstoff ohne Zersetzung.

Die Xanthophenylsäure löst sich leicht in wässerigen Alkalien mit rother Farbe, und bildet überhaupt rothe Salze.

Die freie Säure färbt wie Pikrinsäure Seide und Wolle ohne Mordant gelb; die gefärbten Stoffe können mit Seife behandelt werden. Die xanthophenylsauren Salze färben Seide und Wolle roth, und zwar können alle Nüancen vom dunkelsten Roth bis zum hellsten Rosa erhalten werden. Es lässt sich annehmen, dass dieser Farbstoff in den Zeugdruckereien Verwendung finden kann. *Fe.*

Xanthophyll, syn. **Blattgelb** (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 10).

Xanthophyllit enthält nach Meitzendorf[1]) 16,30 Kieselsäure, 43,95 Thonerde, 13,26 Kalk, 19,31 Magnesia, 2,53 Eisenoxyd, 0,61 Natron und 4,33 Wasser. Das nach G. Rose[2]) in Talkschiefer eingewachsene und von Magneteisenerz begleitete Mineral findet sich in den schischimskrischen Bergen bei Slatoust am Ural, bildet krystallinische derbe, kuglige, einen Kern von Talkschiefer einschliessende Massen, mit breitstengligen oder schaligen, concentrisch gruppirten abgesonderten Stücken, die an dem inneren Ende zum Theil regelmässige Umrisse von sechsseitigen Tafeln erkennen lassen, ist in einer Richtung vollkommen spaltbar, auf den Spaltungsflächen ziemlich stark glänzend von perlmutterartigem Glasglanz, in dünnen Blättchen durchsichtig, wachsgelb, hat die Härte = 4,5 auf den Spaltungsflächen, über 5 an den Kanten und ist vor dem Löthrohre unschmelzbar, dabei trübe und undurchsichtig werdend. Mit Borax geschmolzen giebt es, ziemlich leicht auflöslich, ein schwach auf Eisen reagirendes Glas; in erhitzter Salzsäure ist es schwer auflöslich, etwas Kieselsäure abscheidend. *K.*

Xanthopikrit, Xanthopikrin. Gelber Bitterstoff aus der Rinde von *Xanthoxylon caribaeum* (von Chevallier und Pelletan[3]) dargestellt. Das alkoholische Extract der Rinde wird zuerst mit Wasser, dann mit Aether behandelt; der unlösliche Rückstand in Weingeist gelöst, giebt beim Verdunsten grünlichgelbe nadelförmige Krystalle von Xanthopikrit; dieser Körper schmeckt bitter und zusammen-

[1]) Pogg. Annal. Bd. LVIII, S. 165. — [2]) Dessen Reise nach dem Ural Bd. II, S. 120, 514, 527. — [3]) Annal. de chim. et phys. [2.] T. XXXIV, p. 200; Buchn. Repert. Bd. XXVII, S. 99.

ziehend, ist luftbeständig, löst sich schwer in Wasser, leicht in Weingeist, in Aether ist er unlöslich; die Lösung ist neutral; er wird von den Metallsalzen nicht gefällt; nur Goldchlorid giebt einen in Alkohol löslichen Niederschlag; durch Erhitzen wird das Xanthopikrit zum Theil zersetzt, zum Theil sublimirt es unzersetzt. Nach Bentley ist das Xanthoxylin von Staples (s. S. 837) identisch mit Xanthopikrit; nach Perrins[1]) ist aber das Xanthopikrit selbst identisch mit Berberin.

Fe.

Xanthoproteïnsäure nennt Mulder[2]) den durch Einwirkung von mässig verdünnter Salpetersäure auf Eiweissstoff, Fibrin u. s. w. entstehenden Körper (s. unter Blutbilder 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 162).

Xanthopyrit, syn. Schwefelkies.

Xanthorhamnin. Ein Zersetzungsproduct des Chrysorhamnins; ist aber auch schon fertig in den Gelbbeeren enthalten (s. unter Gelbbeeren Bd. III, S. 429). Hlasiwetz[3]) hält nach der Zusammensetzung das Xanthorhamnin für identisch mit Quercitrin, und das als Spaltungsproduct des ersteren erhaltene Rhamnetin identisch mit dem Spaltungsproduct des letzteren dem Quercetin. Bolley[4]) und ebenso Galletly[5]) halten die Identität von Xanthorhamnin mit Quercitrin in keiner Weise erwiesen.

Xanthorrhoeaharz, das Harz von *Xanthorrhoea hastilis* syn. gelbes Gummi oder Acaroidharz von Botany-bay (s. d. Art 2. Aufl. Bd. I, S. 70.)

Xanthorthit wurde ein zum Orthit oder Allanit gerechnetes gelbes Mineral vom Kullberge in Stockholm genannt, welches nach Bahr[6]) 32,93 Kieselsäure, 15,54 Thonerde, 4,21 Eisenoxydul, 20,01 Ceroxydul mit Lanthan- und Didymoxyd, 6,76 Kalk, 0,59 Yttererde, 2,15 Magnesia, 0,39 Manganoxydul, 17,55 Wasser und etwas Kohlensäure enthält.

K.

Xanthosiderit nannte E. E. Schmid[7]) ein am Hüttenholze bei Ilmenau am Thüringer Wald im Porphyr des Lindenberges vorkommendes Mineral, welches unwesentliche Beimengungen abgerechnet nach der Formel $2 HO . Fe_2 O_3$ zusammengesetzt ist. Dasselbe bildet nadelförmige bis faserige Krystalloïde, die radial gruppirt sind; es ist goldig gelbbraun bis braunroth, seidenartig bei brauner, wachsartig glänzend bei rother Färbung, zerreiblich und verhält sich wie Brauneisenerz. Da auch bereits andere sogenannte Brauneisenerze einen höheren Wassergehalt ergeben hatten, so trennte schon früher J. Fr. L. Hausmann[8]) diese unter dem Namen Gelbeisenstein vom Brauneisenstein und bemerkte[9]) deshalb, dass das Xanthosiderit ge-

[1]) Pharm. Journ. Transact. [2.] Vol. IV, p. 465; Buchn. N. Repert. 1863, S. 546. — [2]) Buchn. Repert. [2.] Bd. XLV, S. 1; Pharm. Centralbl. 1847, S. 437. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 108. — [4]) Ebendas. Bd. CXV, S. 55; Schweizer polyt. Zeitschrift 1860, S. 53. — [5]) Chem. News Vol. III, p. 196; Chem. Centralbl. 1858, S. 477. — [6]) Berzelius' Jahresber. Bd. XXVI, S. 369. — [7]) Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 495. — [8]) Dessen Handb. d. Min. Bd. II, S. 374. — [9]) v. Leonhard's Jahrb. d. Min. 1854, S. 568.

nannte Mineral zu seinem Gelbeisenstein gehöre und der Name nur eine Uebersetzung des seinigen sei. *K.*

Xanthotannsäure nennt Ferrein[1]) den gelben Farbstoff der Ulmenblätter, der nach ihm eine Gerbsäure ist; seine Zusammensetzung soll in Verbindung mit Basen = $C_{28}H_{18}O_4$ sein. Das alkoholische Extract der gelben Ulmenblätter gab mit Wasser behandelt eine gelbbraune wässerige Flüssigkeit, aus welcher essigsaures Blei xanthotannsaures Bleioxyd 3 PbO . $C_{28}H_{18}O_4$ fällt. *Fe.*

Xanthoxyd oder Xanthicoxyd, syn. **Xanthin** von Marcet (s. S. 822).

Xanthoxylen. Ein zu den Camphenen gehörender Kohlenwasserstoff, $C_{20}H_{16}$. Von Stenhouse[2]) 1857 dargestellt und untersucht. Das flüchtige Oel des sogenannten japanischen Pfeffers der Früchte von *Xanthoxylum piperitum* Dec. (*Fagara piperita* L.) Die zerquetschten Samen werden mit Wasser destillirt; das erhaltene Oel wird möglichst stark erkältet zur Abscheidung des Stearoptens des Xanthoxylin (s. d. folgd. Art.); der flüssige Antheil wird dann rectificirt, wobei das bei 130° C. Uebergehende für sich aufgefangen wird; es wird dann über Chlorcalcium getrocknet, über Aetzkali und zuletzt über Kalium oder Natrium rectificirt.

Das Xanthoxylen ist ein farbloses Oel von starkem Lichtbrechungsvermögen; es hat einen angenehm aromatischen Geruch wie der japanische Pfeffer (der diesem Oel eben seinen Geruch verdankt); dieser Geruch verändert sich nicht bei der Behandlung mit Natrium. Das Oel siedet constant bei 162° C. Es giebt mit Chlorwasserstoff nur eine flüssige Verbindung (Stenhouse). *Fe.*

Xanthoxylin. Ein krystallinisches stickstofffreies Stearopten der Früchte von *Xanthoxylum piperitum* Dec. (*Fagara piperita* Lin.). Von Stenhouse[3]) dargestellt und untersucht. Dieser Körper wird leicht rein erhalten durch Destillation der zerstossenen Samen mit Wasser; er scheidet sich beim Erkalten des Oels rein ab.

Das Xanthoxylin kann auch aus dem weingeistigen Auszug der Früchte durch Abdampfen dargestellt werden; die so erhaltenen Krystalle sind durch Harz verunreinigt; sie werden mit kaltem wässerigen Ammoniak abgewaschen und dann aus Aether oder Aether-Alkohol umkrystallisirt.

Das Xanthoxylin krystallisirt in monoklinometrischen Krystallen mit den Flächen $0P . \infty P . (\infty P \infty) . (P \infty)$ und den Winkeln $\infty P (\infty P \infty) = 121^0\,10'$; $\infty P : 0P = 83^0\,30'$; $(P \infty) : 0P = 127^0\,10'$ Sie spalten leicht parallel $(\infty P \infty)$ und parallel 0P (Müller). Die Krystalle sind meist seideglänzend, sie riechen wenn rein schwach (etwas an Stearin erinnernd) und haben einen schwachen aromatischen Geschmack. Das Xanthoxylin ist unlöslich in Wasser, aber leicht lös-

[1]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. VIII; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1858, S. 463. — [2]) Pharm. Journ. Transact. T. XVII, p. 19; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 236; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 179; Chem. Centralbl. 1858, S. 237; Jahresber. 1857, S. 482. — [3]) Pharm. Journ. Transact. T. XIII, p. 423; T. XVII, p. 19; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 251; Bd. CIV, S. 238; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 496; Bd. LXXIII, S. 179; Pharm. Centralbl. 1854, S. 267; Chem. Centralbl. 1858, S. 237; Jahresber. von Liebig u. Kopp 1854, S. 639; 1857, S. 482.

lich in Alkohol oder Aether; es schmilzt bei 80° C. und erstarrt bei 78° C.; es lässt sich unzersetzt destilliren. Salpetersäure oxydirt es zu Oxalsäure.

Die alkoholische Lösung des Xanthoxylins wird durch salpetersaures Silber oder essigsaures Blei auch nicht auf Zusatz von Ammoniak gefällt. *Fe.*

Xanthoxylin von Staples, s. unter Xanthoxylum.

Xanthoxylum. Die Rinde von *Xanthoxylum caribaeum* Lam. oder *X. Clava-Herculis* Lin., welche auf den Antillen als Febrifugum gebraucht wird, enthält nach Staples [1]): flüchtiges Oel, grünliches fettes Oel, Harz, Gummi und einen krystallisirbaren Bitterstoff Xanthoxylin von ihm genannt, nach Bentley [2]) wahrscheinlich identisch mit dem von Chevallier und Pelletan entdeckten krystallinischen Bitterstoff dem Xanthopikrit (s. S. 834); nach Perrins sind aber beide Körper verschieden (s. unter Xanthopikrit S. 835).

Die Früchte von *Xanthoxylum piperitum* Dec. enthalten ein flüchtiges Oel das Xanthoxylen (s. S. 836), und ein krystallisirbares Stearopten das Xanthoxylin (s. S. 836).

Xanthüre. Couërbe nahm früher an, dass manche xanthogensauren Salze noch Constitutionswasser abgeben könnten und dann die Zusammensetzung $MO \,.\, C_4 H_4 C_2 S_4$ haben; diese nannte er Xanthüre; später fand er, dass diese Salze auch $MO \,.\, C_4 H_5 O \,.\, C_2 S_4$ seien.

Xanthurin nennt Couërbe einen flüssigen Körper $C_8 H_8 SO_4$, der bei der trockenen Destillation von xanthogensaurem Blei oder Kali entsteht (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 247 und 249), und nach seiner früheren Ansicht aus den Xanthüren (s. d. Art.) sich bildet (daher Xanthurin).

Xanthuringas, syn. **Xanthingas** s. S. 827.

Xenolith, von Peterhoff in Finnland, enthält nach Komonen [3]) 47,44 Kieselsäure und 52,54 Thonerde. Dieses in Geschieben von faseriger Zusammensetzung vorkommende weisse, graue bis gelbliche, glasartig glänzende Mineral mit der Härte = 7,0, und dem specif. Gew. = 3,5, ähnelt dem Bucholzit, Faserkiesel u. dergl. Nach Descloizeaux [4]) sind die nadelförmigen Krystalle desselben der Länge nach leicht spaltbar und optisch untersucht orthorhombisch wie der Sillimanit, weshalb er den Xenolith damit vereinigte. *K.*

Xenotim, Ytterspath, phosphorsaure Yttererde, Yttrophosphat, Ytterit, Castelnaudit, orthotomer Ytterspath, pyramidaler Retinbaryt, *Yttria phosphatée*, *Phosphate of Yttria*, *phosphorsyrad Ytterjord*, *Haploites yttrius*, $3\,YO \,.\, PO_5$, mit etwas Ceroxydul und Eisenoxydul nach den Analysen des von Hitteroë bei Flekkefjord in Norwegen nach Berzelius [5]), nach Th. Scheerer [6]) und E. Zschau [7]), des aus den Goldwäschen von Clarksville in Georgia nach Smith [8]). Derselbe krystallisirt quadratisch, eine stumpfe quadratische Pyramide bildend, deren Endkanten = 124° 44′ und deren Seitenkanten = 82° sind, oder findet sich derb und eingesprengt

[1]) Pharm. Journ. and Transact. [2.] Vol. IV, p. 399. Dieser Aufsatz enthält zugleich eine vollständige Beschreibung der Rinde. — [2]) Pharm. Journ. Transact. [2.] Vol. IV, p. 399; Buchn. N. Repert. 1863, S. 549. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LVI, S. 643. — [4]) Annal. des min. T. XVI, p. 228. — [5]) K. Vet. Acad. Handl. 1824, Bd. II, S. 334. — [6]) Pogg. Annal. Bd. LX, S. 591. — [7]) v. Leonh. Jahrb. d. Min. 1855, S. 513. — [8]) Amer. Journ. of Sc. T. XVIII, p. 377.

auch lose, ist deutlich spaltbar parallel den Flächen des quadratischen Prisma in gleicher Stellung, hat splittrigen bis unebenen Bruch. Er ist röthlichbraun, gelblichbraun, graulichbraun bis fleischroth, hat hellbraunes Strichpulver, ist durchscheinend bis an den Kanten, wachsartig glänzend, hat die Härte = 4,5 bis 5,0 und das specif. Gew. = 4,39 bis 4,56. Vor dem Löthrohre wird er dunkler, schmilzt aber für sich nicht, mit Borax giebt er ein klares Glas, welches auf Eisen reagirt und bei grösserer Menge während der Abkühlung unklar wird; mit Phosphorsalz erfolgt die Auflösung sehr schwer, mit Borsäure und Eisendraht zeigt er Phosphorsäure. In Säuren ist er unauflöslich. Hierher gehört auch ein von A. Damour[1]) anfänglich als Yttererde-Silicat beschriebenes Mineral aus dem Demanten führenden Sande der Provinz Bahia in Brasilien, welches später von ihm[2]) analysirt, die gleiche Zusammensetzung ergab und in Schwefelsäure bis 300° C. erhitzt zersetzbar ist, bis auf einen kieseligen Rückstand, welcher wie die Analyse zeigt von Beimengungen herrührte. Dasselbe fand sich in abgerundeten Körnern und ergab das specif. Gew. = 4,391. *K.*

Xenylamin (von ξενὸς fremd, wegen des unbekannten Ursprungs), Martylamin. Eine organische Aminbase, welche Hofmann[3]) 1862 untersuchte. Ihre Formel ist $C_{24}H_{11}N$ oder $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_9)\\H_2\end{matrix}\right\}N$; der empirischen Formel nach ist sie isomer mit dem Diphenylamin $C_{24}H_{11}N = \left.\begin{matrix}(C_{12}H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N$. Sie findet sich in dem über 330° C. siedenden basischen Oel, welches bei der Anilinfabrication gewonnen wird, und zeichnet sich durch die Unlöslichkeit ihres schwefelsauren Salzes aus, wodurch sie sich auch von den übrigen Basen trennen lässt. Wird das über 330° C. destillirende Basengemenge mit Schwefelsäure neutralisirt, so scheidet sich unreines Xenylamin-Sulfat aus; kochender Alkohol löst die meisten fremden Substanzen; der Rückstand wird dann in viel kochendem Wasser gelöst, und das aus dem Filtrat beim Erkalten krystallisirende Salz nochmals mit Alkohol ausgekocht, wo es rein zurückbleibt. Um die Base abzuscheiden vertheilt man das Salz in schwachem Alkohol und zersetzt es mit kaustischem Natron; auf Zusatz von Wasser setzt sich das Xenylamin krystallinisch ab; durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser wird es gereinigt. Das reine Xenylamin bildet glänzend weisse nach dem Trocknen etwas graue Schüppchen oder Nadeln; es ist nur wenig in kochendem Wasser, leicht in Alkohol oder Aether löslich. Es schmilzt bei 45° C., und destillirt bei dem Siedepunkt von 320° C. unverändert über.

Das Xenylamin verbindet sich mit Säuren zu krystallisirbaren Salzen.

Chlorwasserstoff-Xenylamin: $C_{24}H_{11}N.HCl$ (bei 100° C. getrocknet). Es bildet weisse Nadeln, und ist etwas leichter löslich als das Sulfat.

[1]) Instit. T. XXI, p. 78. — [2]) Kopp u. Will's Jahresber. 1857, S. 686.
[3]) Compt. rend. T. LV, p. 901; Chem. Centralbl. 1863, S. 411; Lond. Quart. Soc. Proceed. Vol. XII, p. 389. In der zuletzt angeführten Note nennt H. die Base Martylamin; in den ersten Berichten nannte er sie Xenylamin, s. Jahresber. 1862, S. 344.

Das Platindoppelsalz, $C_{24}H_{11}N . HCl + PtCl_2 + HO$, ist ein blassgelber Niederschlag mit einem Stich ins Graue; er besteht aus mikroskopischen Nadeln; das Salz verliert das Krystallwasser bei 150° C. noch nicht.

Salpetersaures Xenylamin, $C_{24}H_{11}N, HO . NO_5$, wird durch Auflösen der Base in verdünnter Salpetersäure und Umkrystallisiren rein erhalten. Es bildet grosse weisse in Wasser ziemlich leicht lösliche Tafeln.

Schwefelsaures Xenylamin, $C_{24}H_{11}N, HO . SO_3$, ward wie angegeben (S. 838), rein dargestellt; es zeichnet sich durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem und selbst in siedendem Wasser aus; und löst sich nur wenig leichter in kochendem Alkohol. Es scheidet sich aus der siedenden wässerigen Lösung in kleinen Krystallnadeln aus.

Das Xenylamin zeigt weniger Neigung zur Bildung verschiedener Derivate als die meisten Monamine. Brom und Chlor und die meisten oxydirenden Substanzen geben schwarze schwierig oder gar nicht krystallisirende Verbindungen. Wird eine alkoholische Lösung von Xenylamin mit einem Strom von salpetriger Säure behandelt, so wird die Lösung bald fest durch Bildung einer rothen Krystallmasse einer Azoverbindung $C_{48}H_{19}N_3 = \left.\begin{matrix}(C_{24}H_9)_2 N \\ H\end{matrix}\right\} N_2$, d. i. einer Diaminbase, in welcher 3 At. Wasserstoff durch 1 At. Stickstoff ersetzt sind, ihre Entstehung entspricht der Formel $2 C_{24}H_{11}N + NO_3 = C_{48}H_{19}N_3 + 3 HO$. Dieser Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether. Bei der Behandlung dieses Körpers mit Säuren entsteht wieder Xenylamin neben einer aromatischen nicht näher untersuchten Substanz. Durch abwechselnde Behandlung von Xenylamin mit Jodäthyl und Silberoxyd wird Diäthyl-Xenylamin $C_{32}H_{19}N = \left.\begin{matrix}(C_{24}H_9) \\ (C_4H_5)_2\end{matrix}\right\} N$ in wässeriger Lösung erhalten; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt es in weissen langen Nadeln, die in Wasser unlöslich sind, in Alkohol sich ziemlich leicht, und in Aether leicht lösen; sie reagiren nicht basisch, schmelzen unter 100° C. und verflüchtigen sich bei höherer Temperatur ohne Zersetzung.

Chlorwasserstoff-Diäthyl-Xenylamin-Platinchlorid bildet einen wenig krystallinischen Niederschlag, $C_{24}H_9 (C_4H_5)_2 N . HCl . PtCl_2$, der unlöslich in Wasser ist, aber in Alkohol leicht löslich.

Bromwasserstoff-Diäthyl-Xenylamin, $C_{24}H_9 (C_4H_5)_2 N . HBr$, krystallisirt in schönen Prismen, die sich wenig in Wasser oder Aether, leicht in Alkohol lösen.

Jodwasserstoff-Diäthyl-Xenylamin, $C_{24}H_9 (C_4H_5)_2 N . HI$, bildet tafelförmige Krystalle, und verhält sich ähnlich der Bromwasserstoff-Verbindung.

Jodäthyl wirkt auf das Diäthyl-Xenylamin nicht mehr ein. Jodmethyl bildet eine Ammoniumbase, deren freie Lösung alkalisch reagirt; mit Chlorwasserstoff und Chlorplatin versetzt giebt sie ein schwerlösliches in Nadeln krystallisirendes Doppelsalz: $C_{34}H_{22}NCl . PtCl_2 = (C_{24}H_9) (C_4H_5)_2 (C_2H_3) N . Cl . PtCl_2$. *Fe.*

Xenylendiamin. So bezeichnet A. W. Hofmann das Benzidin (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 818), dessen rationelle Formel

nach ihm $\left.\begin{matrix}(C_{12}H_8)'' \\ H_4\end{matrix}\right\} N_2$ ist; es verhält sich daher zum Xenylamin, wie Aethylendiamin zum Aethylamin.

$$\underbrace{(C_4H_5)H_2N}_{\text{Aethylamin}} \,.\, \underbrace{(C_4H_4)''H_4N_2}_{\text{Aethylendiamin}} \,.\, \underbrace{(C_{12}H_9).H_2N}_{\text{Xenylamin}} \,.\, \underbrace{(C_{12}H_8)''H_4N_2}_{\text{Xenylendiamin.}}$$

Fe.

Xerasit, eine amphybolhaltige in Zersetzung begriffene Lavamasse vom Vesuv.

Xilit s. **Xylit**.

Xilopal s. **Xylopal**.

Xuthen. Xuthensulfid. So nennt Völckel das nicht flüchtige Zersetzungsproduct $C_{18}H_7N_9S_4$ der Xanthanwasserstoffsäure (s. d. Art. S. 820); das Radical Xuthen wäre dann $= C_{18}H_7N_9$. Die Eigenthümlichkeiten dieses Körpers sind noch zweifelhaft (s. unter Xanthanwasserstoff.

Xylen, syn. **Xylol**.

Xylenyl, syn. für **Xylyl**.

Xylenylalkohol, syn. **Xylylalkohol**.

Xylenylamin, syn. **Xylidin**.

Xylenylchlorür, **Xylenylcyanür**, syn. **Chlorxylol** und **Cyanxylol**, s. unter **Xylol** S. 848.

Xylenylwasserstoff, syn. **Xylol**.

Xylidamin, syn. **Xylidin**.

Xylidin, Xylidamin, Xylylamin, Xylenylamin. Primäre Aminbase des Xylol. Formel: $C_{16}H_{11}N$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9 \\ H_2\end{matrix}\right\} N$. Von Church[1]) (1855) zuerst dargestellt. Die mit Anilin, Toluidin und Cumidin homologe Base ist isomer mit Aethylanilin, Bimethylanilin und Aethylpicolin und mit Collidin. Zur Darstellung dieser Base wird das Nitroxylol (s. S. 848) mit Schwefelammonium mittelst Eisen oder in anderer Weise reducirt und die Base durch Krystallisation des oxalsauren Salzes oder des Platinchloriddoppelsalzes rein dargestellt.

Das Xylidin ist ein fast farbloses Oel, welches sich an der Luft aber bald röthlich violett färbt und endlich sich verharzt; es siedet bei 213° bis 214°C., reagirt basisch und bildet mit Oxalsäure und Schwefelsäure krystallisirbare sauer reagirende Salze.

Das Chlorwasserstoff-Xylidin-Platinchlorid krystallisirt in kurzen gelben sternförmig gruppirten Nadeln.

Schwefelsaures Xylidin, $C_{16}H_{11}N, HO . SO_3$, krystallisirt

[1]) Philos. Mag. [4.] Vol. IX, p. 256; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 44.

aus kochendem Wasser in langen farblosen Nadeln, die sich in kaltem Wasser wenig lösen und sauer reagiren. *Fe.*

Xylit, von Weidmann und Schweizer, Lignon von L. Gmelin, Formosal von Kane. Dieser Körper findet sich neben Methylalkohol, Aceton und anderen Substanzen, oft wie es scheint in bedeutender Menge im rohen Holzgeist; er ist zuerst von Gmelin untersucht, dann von Löwig, hauptsächlich von Weidmann und Schweizer; die Natur dieses Körpers ist jedoch trotzdem nicht genau erkannt, und es ist wahrscheinlich, dass Gemenge verschiedener Substanzen als Xylit untersucht sind. Völckel nimmt an, dass die als Xylit bisher bezeichnete Flüssigkeit ein Gemenge enthalten habe von essigsaurem Methyl, Aceton und einem damit isomeren oder polymeren Körper, welchen Völckel als Xylit bezeichnet (s. unten).

Weidmann und Schweizer gaben zuerst dem Xylit die Formel $C_6H_7O_3$; später fanden sie reinen Xylit der frei von Holzgeist war = $C_{12}H_{12}O_5$. Nach Völckel ist das reine Xylit = $C_{12}H_{12}O_4$.

Zur Darstellung von Lignon wird die aus rohem Holzgeist durch Rectificiren erhaltene Flüssigkeit mit Chlorcalcium gesättigt und dann nach Entfernung der sich abscheidenden Brenzöle destillirt. Das Destillat wird wiederholt über etwas Chlorcalcium rectificirt, um alles Methyloxydhydrat zurückzuhalten; das reine Destillat wird dann mit gepulvertem Chlorcalcium zusammengebracht, es bildet sich eine aufgequollene Masse, die Xylit und Chlorcalcium enthält, diese lässt man abtropfen, um die fremden Bestandtheile zu entfernen, und destillirt dann im Wasserbade (Weidmann und Schweizer).

Gmelin rectificirt den rohen Holzgeist nach Abscheidung des Brenzöls wiederholt über Kalkmilch, schüttelt das Product danach jedesmal mit Wasser und rectificirt es nach Beseitigung des dadurch abgeschiedenen Oels; das für sich gesammelte flüchtige Destillat wird dann einigemal über wenig Chlorkalk destillirt, danach einmal über wenig darauf über grössere Mengen von Chlorcalcium rectificirt. Der Hauptzweck dieser wiederholten Behandlung ist besonders die Trennung des Xylits von Mesit.

Nach Völckel wird das Xylit durch Destillation über Kalkhydrat von essigsaurem Methyl befreit und durch wiederholte fractionirte Destillation gereinigt.

Das Xylit ist im reinen Zustande eine farblose leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartigem Geruch (etwas dem Essigäther ähnlich nach Gmelin) und von brennendem gewürzhaften Geschmack; das specifische Gewicht ist sehr verschieden angegeben: 0,797 Löwig, 0,804 bei 18°C. Liebig, 0,805 nach Völckel, 0,816 Weidmann und Schweizer, 0,836 bei 12°C. Gmelin. Der Siedepunkt ist 60° bis 61°C., das specif. Gewicht des Dampfes ist 2,17 nach Weidmann und Schweizer, 1,82 nach Kane.

Das Xylit mischt sich mit Wasser, Alkohol oder Aether sowie mit Terpentinöl in allen Verhältnissen; es löst schwierig Olivenöl, leicht Camphor, Wallrath und Gallenfett, es löst auch Schellack und Colophonium. Xylit löst nur wenig Phosphor oder Schwefel, leicht Jod. Es wird aus seiner wässerigen Lösung durch Chlorcalcium abgeschieden. Das Xylit löst nur nach Gmelin das Chlorcalcium, aber mit überschüssigem Chlorcalcium verbindet es sich unter Erhitzung zu einer

weissen Salzmasse, welche das Xylit selbst bei 100°C. nur unvollständig verliert. Nach Schweizer bildet Chlorcalcium mit Xylit übergossen eine in geraden rhombischen Tafeln krystallisirende Verbindung, welche reines Xylit enthält und beim Destilliren über freiem Feuer es vollständig abgiebt. Nach Völckel verbindet sich reines Xylit viel schwieriger mit Chlorcalcium als unreines.

Das Xylit brennt mit mässig leuchtender nicht russender Flamme. Mit Braunstein Schwefelsäure und Wasser destillirt giebt es Aldehyd und etwas Ameisensäure.

Trockenes Chlorgas wirkt auf Xylit zersetzend, es bildet sich bei fortgesetzter Einwirkung zuletzt bei gelinder Wärme ein schweres Oel, das Xylitchloral genannt, $C_{12}H_8Cl_5O_5$ nach Schweizer und Weidmann, wahrscheinlich ein feuchtes Gemenge von Di- und Trichloraceton $C_6H_4Cl_2O_2 + C_6H_3Cl_3O_2 + HO$ (Städeler). Die Analyse von Schweizer entspricht nahe der Formel $C_{12}H_8Cl_4O_4$, was Dichloraceton wäre. Dieser Körper riecht stechend; für sich destillirt zersetzt er sich unter Entwickelung von Salzsäure und Bildung verschiedener flüchtiger Producte, wobei zuletzt eine nicht flüchtige schwarze Masse bleibt. Mit Wasser destillirt geht er unzersetzt über, verwandelt sich aber bald in andere Körper unter Entwickelung von Salzsäure.

Concentrirte Salpetersäure wirkt sehr lebhaft auf Xylit ein, es bildet sich ein gelbes dickflüssiges Oel und die wässerige Lösung enthält Oxalsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt leicht zersetzend ein auf Xylit. Es bilden sich hier Essigsäure, Methylschwefelsäure und nach Weidmann und Schweizer noch Xylitnaphta, Xylitöl und einige harzartige Körper Xylitharze genannt (s. unten), dann Kohlenwasserstoffe und hauptsächlich Methol, ferner ein sauerstoffhaltender Körper (wie Terpentinöl riechend, leichter als Wasser, bei 175°C. siedend), Mesiten (in 3 Thln. Wasser löslich bei 73°C. siedend) und Mesit (ätherartig riechend, in 3 Thln. Wasser löslich über 70°C. siedend).

Die Producte sind nicht genauer untersucht und ihre Eigenthümlichkeit keinenfalls sicher nachgewiesen. Mesit und Mesiten scheinen Gemenge zu sein von Methol mit essigsaurem Methyloxyd.

Nach Völckel wird beim Destilliren von Xylit mit Schwefelsäure ein Gemenge erhalten, dessen Siedpunkt von 100°C. bis über 220°C. steigt. Durch Behandeln mit immer etwas concentrirterer Schwefelsäure wird ein zwischen 160° und 220°C. siedendes Oel erhalten, welches der Formel C_6H_4 entspricht. Nach Völckel wirkt die Schwefelsäure hier auch durch Entziehung von Wasser.

Kalium erhitzt sich mit Xylit stark, so dass leicht Entzündung eintritt. Es bildet sich eine braune Masse, aus welcher Wasser essigsaures und xylitsaures (unteracetyligsaures) Salz auszieht, während andere Körper Xylitnaphta, Xylitöl, Xylitharze u. m. a. ungelöst bleiben.

Kalihydrat, nach und nach zu wasserfreiem Xylit bei Abschluss der Luft zersetzt, schwillt zuerst auf und giebt dann silberglänzende Blättchen, die sich fettig anfühlen und leicht zerfliesslich sind. Diese Krystalle sollen Kali und Methyloxyd verbunden mit einer Säure $C_8H_6O_3$ d. i. Xylitsäure oder unteracetylige Säure enthalten. Die

wässerige Lösung dieses Salzes zersetzt sich an der Luft in essigsaures Salz und Xylit; beim Destilliren mit verdünnter Schwefelsäure giebt das Salz Essigsäure. Ueberschüssiges Kalihydrat löst die Krystalle unter Bräunung und Bildung verschiedener Körper.

Mit Kalilauge destillirt giebt das Xylit Methylalkohol, essigsaures Kali nebst wenig Harz und Oel.

Abkömmlinge von Xylit.

Xylitnaphta.

Dieser Körper soll die Formel $C_{12} H_{12} O_3$, nach Völckel $C_{12} H_{11} O_3$ oder $C_{24} H_{22} O_6$ (das wäre $C_{24} H_{24} O_8$ (d. i. Xylit) — $2 HO$) haben. Er entsteht durch Einwirkung von Kalium, von Kalihydrat oder Schwefelsäure auf Xylit. Wenn Xylit mit wenig Kalihydrat zusammengebracht, die Masse mit Wasser zersetzt und das abgeschiedene Oel mit Wasser destillirt und dann für sich rectificirt wird, so geht Xylitnaphta zwischen 110° und 120° C. als farbloses dünnflüssiges Oel über, welches nach Pfeffermünzöl riecht, bei 110° C. siedet, sich wenig in Wasser aber leicht in Weingeist oder Aether löst. Es brennt mit russender Flamme, mit Schwefelsäure behandelt giebt es ähnliche Producte wie Xylit, mit Kalium oder Kalihydrat behandelt giebt es eine schwarzbraune Masse, aus welcher Wasser neben etwas Xylitöl und Xylitharz Essigsäure und Holzgeist löst.

Xylitöl.

Ein öliges Product, welches bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Kalihydrat auf Xylit oder Xylitnaphta oder Mesiten entsteht, so wie auch bei Einwirkung von Kalihydrat oder Kalkhydrat auf Aceton oder Xylit (Völkel). Die Zusammensetzung ist nach Löwig, und nach Weidmann und Schweizer $= C_{12} H_9 O$, wahrscheinlich $C_{24} H_{18} O_2$ (d. i. $C_{24} H_{24} O_8$ — $6 HO$). Es wird wie das Xylitöl dargestellt, bei der Rectification aber das über 200° C. Uebergehende aufgefangen und rectificirt.

Das Xylitöl ist ein farbloses Oel, riecht eigenthümlich, schmeckt brennend, es ist leichter als Wasser, ist darin unlöslich, aber leicht löslich in Weingeist oder Holzgeist und Aether. Es siedet weit über 200° C., verflüchtigt sich dabei aber unzersetzt; es brennt mit hellleuchtender russender Flamme.

Das Oel verwandelt sich in der Wärme an der Luft unter Oxydation in braunes Xylitharz. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt es unter Bildung von Harz neben Essigsäure und anderen Producten. Kalihydrat giebt mit Xylitöl erwärmt eine schwarze steinharte Masse, welche auch Essigsäure, Xylitöl und ein Harz $C_{16} H_{19} O$ enthält.

Xylitharze[1]).

Beim Einwirken von concentrirter Schwefelsäure, von Kalium oder von Kalihydrat auf Xylit oder Xylitöl, so wie beim Behandeln von

[1]) L. Gmelin, dessen Handb. 3. Aufl. Bd. V, S. 344; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXV, S. 47. — Löwig, Poggend. Annal. Bd. XLII, S. 404; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIII, S. 6. — Weidmann u. Schweizer, Poggend. Annal.

Aceton mit Kalihydrat oder Kalium entstehen neben den oben genannten Producten harzartige Körper.

Wird Xylit mit überschüssigem Kalihydrat so lange behandelt bis die Mischung braun geworden ist und die Masse dann so oft mit Wasser destillirt als noch Oel übergeht, so bleibt braunes Harz zurück, das durch Auflösen in Weingeist gereinigt wird. Seine Zusammensetzung ist $C_{24}H_{18}O_3$ nach Weidmann und Schweizer. Es ist ein rothbraunes Harz, schwerer als Wasser; es ist unlöslich darin, es löst sich leicht in Weingeist und Aether oder Holzgeist. Die Lösung reagirt sauer. Es löst sich aber nicht in Kalilauge. Das Harz ist unter 15° C. spröde, über 15° bis 20° C. wird es weich; bei 100° C. schmilzt es. Das braune Xylitharz wird durch überschüssige Schwefelsäure langsam zersetzt, es bildet sich ein weniger leicht schmelzbares Harz $C_{48}H_{32}O_3$ neben Methol, Essigsäure und schwefliger Säure.

Bei längerer Einwirkung von Schwefelsäure auf Xylit oder Xylitnaphta bildet sich neben dem braunen Harz ein gelbes Xylitharz isomer mit dem vorigen; wenn die Lösung beider Harze in starkem Weingeist mit 70procentigem Weingeist versetzt wird, so schlägt sich das gelbe Harz als weniger löslich nieder.

Das Harz ist rothgelb; es löst sich nicht in Wasser oder Kalilauge, auch schwierig in schwachem Weingeist, leicht in starkem Alkohol oder Aether; diese Lösungen sind gelb. Es ist spröde und schmilzt weit über 100° C. Dieses Harz wird durch Einwirkung von überschüssiger Schwefelsäure in gleicher Weise zersetzt wie das vorige Harz *Fe.*

Xylit nannte R. Hermann[1]) ein Mineral von unbekanntem Fundorte, welches 44,51 Kieselsäure, 38,22 Eisenoxyd, 6,5 Kalk, 4,8 Magnesia, 0,68 Kupferoxyd, 4,44 Wasser enthält, dem Bergholz ähnliche feinfasrige Massen bildet, russbraun bis ochergelb, seidenartig schimmernd und undurchsichtig ist, die Härte = 3,0 und das specif. Gew. = 2,935 hat. Erhitzt wird es dunkler, schmilzt vor dem Löthrohre schwer an den Kanten zu einer schwarzen Masse, mit Borax zu einem stark durch Eisen gefärbten Glase und wird von Säuren angegriffen, aber nicht vollständig zersetzt. *K.*

Xylitchloral s. unter Xylit, Zersetzung durch Chlor (S. 842).

Xylitharze, Xylitnaphta, Xylitöl } s. unter Xylit, Zersetzungsproducte, S. 843.

Xylitsäure, syn. unteracetylige Säure, das Zersetzungsproduct des Xylits durch Kalihydrat (s. unter Xylit S. 842).

Xylobalsamum heisst das im Handel vorkommende wohl-

Bd. XLIII, S. 593; Bd. XLIX, S. 135, 293 u. 323; Bd. L, S. 265; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 385; Bd XXIII, S. 14; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 307. — Völckel, Poggend. Annal. Bd. LXXXIII, S. 272 u. 557; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 310 u. folgd.; Bd. LXXXII, S. 63; Pharm. Centralblatt 1851, S. 871.

[1]) Bullet. de la soc. des natural. de Moscou, T. I, p. 247.

riechende Holz der in Arabien wachsenden *Amyris gileadensis*, der Pflanze welche den Meccabalsam giebt.

Xylochloerinsäure, *Acide xylochloërique*, nennt Fordos [1]) den grünen Farbstoff von abgestorbenem Holz, dessen Untersuchung aber noch durchaus unvollkommen ist. Diese Substanz wird durch Chloroform ausgezogen und durch auf einander folgende Behandlung mit wässeriger Salzsäure mit Alkohol und mit Aether gereinigt; sie ist amorph, in Masse dunkelgrün ins Bläuliche gehend mit Kupferschein, in dünnen Schichten mehr blaugrün durchscheinend. Dieser Körper ist in Wasser oder Aether in Schwefelkohlenstoff oder Benzol unlöslich, kaum löslich in Alkohol; es löst sich leichter in Chloroform und Essigsäurehydrat. Dieser Farbstoff wird durch Säuren auch wenn sie concentrirt sind nicht verändert; Chlor verwandelt ihn in eine gelbe Substanz, die durch Ammoniak in einen unlöslichen rothen Körper umgewandelt wird. Alkalien verbinden sich mit dem grünen Farbstoff zu gelblichgrünen unlöslichen Verbindungen. Dem grünen Farbstoff lässt sich nicht wie dem Chlorophyll durch Säuren gelber Farbstoff entziehen. *Fe.*

Xylochlor nannte Sartorius v. Waltershausen [2]) ein in einem fossilen Baumstamme aus dem vulcanischen Tuff bei Husavik in Island vorgekommenes grünes Mineral, welches im Mittel zweier Analysen 52,07 Kieselsäure, 1,54 Thonerde, 20,57 Kalk, 0,33 Magnesia, 3,4 Eisenoxydul, 0,55 Natron, 3,77 Kali, 17,14 Wasser enthält und olivengrüne quadratische Pyramiden mit dem Endkantenwinkel = 96° bildet, basisch wie Apophyllit spaltbar ist, das specif. Gew. = 2,29 und die Härte = 6,0 hat. Dieses Mineral ist, wie Kenngott [3]) zeigte, als eine Abänderung des Apophyllit zu betrachten. *K.*

Xylodisches Durerz, syn. für Holzzinn oder Kornisch-Zinnerz (s. Zinnerz).

Xyloïd ist das Radical $C_{16}H_9$ Xylyl genannt (Löwig [4]).

Xyloidin, Pyroxam, Nitramidin, Nitrostärkmehl, Salpetersaure Stärke. Nitroverbindung der Stärke. Formel: $C_{12}H_9(NO_4)O_{10}$ oder $C_{12}H_9O_9.NO_5$. Das Product der Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkmehl; von Braconnot (1833) entdeckt, später von Pelouze und von Buys-Ballot, zuletzt von Béchamp untersucht. Dieser Körper ward früher zum Theil mit dem bei Einwirkung von Salpetersäure auf Papier, Holzfaser, Leinwand, Baumwolle und anderer Cellulose entstehendem Pyroxylin (s. Bd. VI, S. 723) verwechselt und für identisch gehalten. Das Xyloidin wird gewöhnlich für eine Nitroverbindung angesehen; Pelouze hielt es früher für eine Verbindung von Stärkmehl mit Salpetersäure; Béchamp hält es auch für eine solche Verbindung.

Das Xyloidin wird erhalten, wenn man Stärkmehl in einem Mörser mit concentrirter Salpetersäure von 1,50 specif. Gewicht einige Minuten zusammenreibt (nach Béchamp auf 1 Thl. bei 20°C. getrockneter Stärke nimmt man 5 bis 8 Thle. rauchender Salpetersäure), man

[1]) Compt. rend. T. LVII, p. 50. — [2]) Dessen vulcan. Gest. Islands, S. 297. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 455. — [4]) Grundriss d. org. Chem. Braunschweig 1852, S. 224.

erhält in wenigen Minuten eine halbflüssige gelatinöse durchscheinende Masse ohne Entwickelung von Gas. Setzt man dann alsbald Wasser hinzu (auf 1 Thl. Stärke 20 bis 30 Thle. Wasser nach Béchamp), so scheidet sich dadurch das Xyloidin als eine weisse körnige Masse ab, während in der Lösung sehr wenig Stärkmehl gelöst bleibt; lässt man die Säure zu lange einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit, es entwickelt sich Stickoxyd und auf Zusatz von Wasser bildet sich jetzt kein Niederschlag. Die Flüssigkeit enthält dann eine zerfliessliche nicht krystallisirbare nicht näher untersuchte Säure (Xyloidinsäure genannt, vielleicht identisch mit Zuckersäure); es bildet sich hierbei weder Kohlensäure noch Oxalsäure.

Das Xyloidin wird nach dem Auswaschen mit Wasser getrocknet. Um es zu reinigen kann es durch Lösen in einem Gemenge von 10 Thln. Essigsäurehydrat ($C_4H_4O_4$) mit 1 Thl. Trihydrat ($2\,HO.C_4H_4O_4$), Filtriren und Abdampfen gereinigt werden. 100 Thle. Stärkmehl geben 128 bis 130 Thle. Xyloidin. Das Xyloidin ist weiss, geruchlos und geschmacklos, es röthet nicht Lackmus; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, in Chloroform, in Essigäther, in Aceton oder Benzol; es löst sich in Eisessig zu einem dicken Schleim, nach Béchamp löst es sich in reinem Hydrat weniger, leichter nach Zusatz von $^1/_{10}$ Trihydrat; Wasser macht die Lösung coaguliren. Das Xyloidin backt in kochendem Wasser zusammen ohne sich zu lösen.

Das Xyloidin zersetzt sich beim Schlagen unter Detonation, die aber weniger heftig ist als bei der Schiessbaumwolle. Es schmilzt beim Erhitzen; auf 180°C. erhitzt verbrennt es lebhaft mit Zurücklassung von Kohle.

Nach Gladstone[1]) zersetzte sich Xyloidin, welches sich 6 Jahre lang unverändert gehalten hatte, dann plötzlich unter Gasentwickelung, darunter viel Blausäure, während nach einigen Wochen eine etwas zähe Flüssigkeit zurückblieb.

Brom wirkt nicht auf Xyloidin ein; Jod färbt es gelb, concentrirte Salpetersäure löst es bei längerer Einwirkung unter Zersetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst es ohne Schwärzung; bei Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder ab, verdünnte Schwefelsäure löst es nicht. In concentrirter Salzsäure ist es ohne Zersetzung löslich und wird durch Wasser wieder unverändert gefällt. Kalilauge löst nach Ballot einen Theil des Xyloidins (36,6 Kohlenstoff auf 4,3 Wasser enthaltend), während ein anderer Theil (38,0 Kohlenstoff auf 4,9 Wasserstoff) ungelöst bleibt.

Eisenoxydulsalze mit Xyloidin in Berührung gebracht, zersetzen es unter Entwickelung von Stickoxydgas und Rückbildung eines reinen Kohlenhydrats, sogenannter löslicher Stärke. Man nimmt am besten vollkommen neutrales Eisenchlorür; die Reaction ist nach Béchamp folgende:

$$\underbrace{C_{12}H_9O_{10}\,.\,NO_4}_{\text{Xyloidin}} + 6\,Fe\,Cl + HO = Fe_2O_3 + 2\,Fe_2Cl_3 + NO_2 + C_{12}H_{10}O_{10}.$$

Das Stärkmehl wird hier in löslicher Form erhalten, aus der

1) Pharm. Journ. Transact. Vol. XIII, p. 215.

wässerigen Lösung aber durch Alkohol gefällt, und kann so rein dargestellt werden.

Anhang.

Lösliches Xyloidin[1]), Isosalpetersaure Stärke von Béchamp, ein dem Xyloidin isomeres Product wird erhalten, wenn man das Stärkmehl mit überschüssiger concentrirter Salpetersäure (etwa 10 bis 12 Thle) behandelt. Man erhält eine gelbe klebrige Lösung, die mit Wasser gefällt wird; der Niederschlag wird ausgewaschen, nach dem Trocknen in Aether-Weingeist gelöst und das Filtrat verdampft. Der so erhaltene Körper hat die gleiche Zusammensetzung und viele Eigenschaften des gewöhnlichen Xyloidins, es ist aber in reinem Alkohol, in Holzgeist, in Aceton, Aether, in einem Gemenge von Alkohol und Aether und in Essigäther vollständig löslich; in 95grädigem Alkohol ist es nicht löslich. *Fe.*

Xyloidinsäure s. unter Xyloidin (S. 846).

Xylokryptit wurde von Becquerel[2]) ein in zarten gelben wachsglänzenden Kryställchen auf Braunkohle vorkommendes Mineral genannt, welches dem Scheererit verwandt erscheint.

Xylol, Xylylwasserstoff, Xylen, Xylenylwasserstoff. Ein Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{10}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{16}H_9\\H\end{matrix}\right\}$, der Reihe C_nH_{n-6} angehörend und homolog mit Benzol, Toluol und Cymol. Dieser Kohlenwasserstoff ward (1850) von Cahours unter den Destillationsproducten des Holzes gefunden, er bildet sich nach Church auch bei der trockenen Destillation von Steinkohlen und findet sich unter den flüchtigen Destillationsproducten des Erdöls von Burmah (W. de la Rue und Müller).

Das Steinkohlentheeröl enthält nur wenig Xylol; 1 Pfd. Oel aus rohem Holzgeist abgeschieden durch Wasser gab etwa 2 Loth reines Xylol (Church).

Das Xylen scheidet sich aus dem rohen Holzgeist auf Zusatz von Wasser ab; das so erhaltene Oel wird mit Schwefelsäure geschüttelt. Beim Stehen sammelt sich dann über der braunen Masse ein Gemenge von Xylen mit Toluen und anderen Kohlenwasserstoffen; diese Oele werden mit Kalilauge, dann mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium und wasserfreier Phosphorsäure getrocknet und danach der fractionirten Destillation unterworfen; das Xylen findet sich in dem zwischen 120° und 130° C. übergehenden Destillat.

Dieser Kohlenwasserstoff lässt sich nach Völckel in gleicher Weise aus dem leichten Oel von Buchenholztheer und aus dem leichten Steinkohlentheeröl (Church) abscheiden.

Das Xylen ist eine dem Toluol und Benzol ähnliche Flüssigkeit von 0,8309 specif. Gewicht bei 15° C. (gegen Wasser von 4° C.); es sie-

[1]) Literatur: Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LII, p. 290; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. VII, S. 245. — Pelouze, Compt. rend. de l'acad. T. VII, p. 713; T. XXIII, p. 809; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 38. — Buys-Ballot, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 47. — Béchamp, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, S. 458; T. LXIV, p. 311; Chem. Centralbl. 1862, S. 865. — [2]) E. F. Glocker's min. Jahreshefte Bd. I, S. 77.

det bei 126,2°C. Es bildet mit Salpetersäure Nitroxylol (s. unten), mit Schwefelsäure Sulfoxylolsäure (s. unten).

Wird Xylol längere Zeit mit Salpetersäure gekocht, so oxydirt es sich; bei mehrtägigem Erhitzen eines Gemenges von Toluol, Xylol und Cumol mit 15 Vol. verdünnter Salpetersäure (auf 1 Vol. Säure 3 Vol. Wasser) bildeten sich vier Säuren aus der Reihe der aromatischen Säuren; wird das Gemenge mit Schwefelammonium behandelt zur Entfernung von Nitroverbindungen und dann mit Salzsäure gefällt, so wird in Wasser unlösliche Terephtalsäure erhalten, daneben eine ihr sehr ähnliche sublimirbare Säure, dann eine Säure $C_{14}H_6O_4$ wahrscheinlich Salylsäure, und eine der Collinsäure $C_{12}H_{14}O_4$ sehr ähnliche Säure (W. de la Rue und Müller).

Beim Kochen von Xylol mit saurem chromsauren Kali und Schwefelsäure bildet sich nach Church Benzoësäure. Mit chromsaurem Kali und Salzsäure giebt es Chlorxylol (s. unten. Church.)

Chlorxylol.

Xylenylchlorid von Church, $C_{16}H_9Cl$, bildet sich beim Behandeln von Xylol mit chromsaurem Kali und Salzsäure; es ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit von 1,135 specif. Gewicht; sie siedet bei 216° bis 218°C., es entwickelt sich dabei schon Salzsäure. Mit Cyankalium destillirt giebt das Chlorxylol

Cyanxylol.

Xylenylcyanür von Church, $C_{16}H_9Cy$, ein schweres stinkendes Oel, welches mit Kalilauge erhitzt xylylsaures Kali, $KO . C_{18}H_9O_3$, giebt.

Nitroxylol.

Nitroxylen, Nitroxylylwasserstoff, Xylenylnitrür. Formel: $C_{16}H_9(NO_4)$. Zur Darstellung dieses Körpers löst man Xylol unter Abkühlung in rauchender Salpetersäure von 1,50 specif. Gewicht und setzt dann Wasser zu. Das Nitroxylol ist nach dem Abwaschen ein gelbes Oel von ähnlichem aber weniger angenehmen Geruch als Nitrobenzol, und schwerer als Wasser.

Durch Einwirkung von starker Salpetersäure und Schwefelsäure geht das Nitroxylol in Trinitoxylol über (W. de la Rue und Müller), das aber noch nicht näher beschrieben ist.

Durch Einwirkung von reducirenden Substanzen wird das Nitroxylol zu Xylidin (s. d. Art. S. 840). Wird es eine Stunde lang mit rauchender Schwefelsäure auf 100°C. erhitzt, so bildet sich Nitrosulfoxylolsäure, deren Barytsalz $BaO . C_{16}H_8(NO_4)S_2O_5$ ein gelbes krystallinisches in Wasser lösliches Pulver bildet.

Sulfoxylolsäure.

Sulfoxylensäure, Xylolschwefelsäure, Xylenylschweflige Säure, schwefligsaures Xylyl oder Xylenyl[1]. Formel der

[1]) Literatur: Cahours, Compt. rend. T. XXX, p. 319; Pharm. Centralbl. 1850, S. 344; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 286. — Church, Chem. Soc. Quart. Journ. Vol. XIV, p. 52; Philos. Magaz. [4.] Vol. IX, p. 256 u. 453; Chem.

freien Säure wahrscheinlich: $HO . C_{16}H_9S_2O_5$. Diese Säure ward von Church erhalten, als er reines Xylol eine Woche lang mit rauchender Schwefelsäure stehen liess; in dem ungelösten Xylol bildeten sich dann farblose lange glänzende Nadeln von Sulfoxylolsäure. Sie schmecken stark sauer, dann bitter, lösen sich leicht in Wasser und in Schwefelsäure und krystallisiren gut aus Xylol; sie zerfliessen schnell an der Luft und lassen sich im Vacuum oder in Xyloldampf ohne Zersetzung bis zum Schmelzen erhitzen; stärker erhitzt werden sie dunkel gefärbt.

Der sulfoxylolsaure Baryt $BaO . C_{16}H_9S_2O_5$ krystallisirt in perlglänzenden durchsichtigen Schuppen und verändert sich in kochendem Wasser nicht. *Fe.*

Xylolith, syn. Bergholz (s. d. Art. 2te Aufl. Bd. II, 1, S. 963).

Xylone, gechlorte, nannte v. Gorup-Besanez[1]) verschiedene chlorhaltende Producte aus Buchenholztheer-Kreosot durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure erhalten, welche aber zu dem Xylol von Cahours und Church in keiner Beziehung stehen.

Xylopal, syn. Holzopal.

Xyloretin (von ξύλον Holz, und ῥητίνη Harz) nennt Forchhammer[2]) ein krystallinisches Harz, welches er aus fossilem Tannenholz erhielt. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{20}H_{16}O_2$ oder $C_{40}H_{32}O_4$; es ist also isomer oder polymer mit Camphor. Forchhammer stellt die Formel $C_{40}H_{33}O_4$ auf; die Resultate des Versuchs sprechen aber mehr für die Formel $C_{40}H_{32}O_4$ oder $C_{20}H_{16}O_2$. Gefunden sind 78,9 Kohlenstoff und 10,8 Wasserstoff; berechnet nach $C_{20}H_{16}O_2$ 78,9 Kohlenstoff und 10,5 Wasserstoff.

Das Harz wird erhalten durch Ausziehen des fossilen Holzes mit Weingeist, Abdampfen der Lösung und Behandeln des Rückstandes mit Aether; beim Verdampfen der ätherischen Lösung krystallisirt das Xyloretin in weissen Massen. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether; es schmilzt bei 165°C. und ist nicht ohne Zersetzung flüchtig. Es verbindet sich mit Basen ohne Abscheidung von Wasser. Mit Kalium erhitzt entwickelt es Wasserstoff; es bildet sich eine Kaliumverbindung, die in Alkohol löslich ist und aus dieser Lösung krystallisirt. *Fe.*

Xylosteum. Die Beeren von *Lonicera xylosteum* waren früher als *Baccae xylostei* officinell; sie sollen narkotisch wirken. Sie enthalten nach Enz[3]) 86,4 Proc. Wasser; 2,3 Proc. in Aether, 6,2 Proc. in Weingeist und 2,9 Proc. in Wasser lösliche Substanzen; an Asche enthalten die frischen Beeren 1 Proc., und diese enthält in 100 Thln.:

News Nr. I, p. 4; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 366; Journ. f. prakt Chem. Bd. LXV, S. 383; Bd. LXVII, S. 43; Bd. LXXXII, S. 128; Pharm. Centralbl. 1855, S. 497. — Völckel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 335. — Warren de la Rue und H. Müller, Chem. Gaz. 1856, p. 375; Chem. Soc. Quart. Journ. Vol. XIV, p. 54; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 300; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 339. — [1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 237. — [2]) Aus den Verhandl. d. skand. Naturf. 1840; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLI, S. 42; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XX, S. 462. — [3]) Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. Bd. V, S. 196; Chem. Centralbl. 1856, S. 393.

22,8 Kali, 9,5 Natron, 23,5 Kalk, 8,2 Magnesia, 0,8 Thonerde und Eisenoxyd, 4,8 Schwefelsäure, 16,2 Phosphorsäure, 2,9 Kieselsäure, 1,3 Chlor und 10,0 Kohlensäure. Von organischen Bestandtheilen enthalten die Beeren nach Hübschmann[1]) einen eigenthümlichen krystallisirbaren Bitterstoff das Xylosteïn, der in Alkohol und Aether löslich, unlöslich in Wasser und nicht flüchtig ist. Nach Enz ist dieser Körper ein Glucosid und giebt beim Zersetzen mit Säuren Zucker.
Fe.

Xylotil, syn. Bergholz (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 963).

Xylyl. Das in Xylol enthaltene Radical $C_{16}H_9$; das Xylol ist dann Xylylwasserstoff $C_{16}H_9.H$. Chlorxylol, Cyanxylol und Nitroxylol sind Xylylchlorid $C_{16}H_9Cl$, Xylylcyanür $C_{16}H_6Cy$, und Xylylnitür $C_{16}H_9(NO_4)$, das Xylydin = Xylylamin $C_{16}H_9.H_2N$; der Xylenylalkohol von Hlasiwetz ist vom Xylyl ausgehend Xylyloxydhydrat $C_{16}H_9O.HO$ (s. d. folgd. Art.). *Fe.*

Xylylalkohol, Xylenylalkohol. Ein dem Phenylalkohol ($C_{12}H_6O_2$) und dem Benzalkohol ($C_{14}H_8O_2$) homologer Körper. Formel: $C_{16}H_{10}O_2$ oder $C_{16}H_9O\ .\ HO$ oder $C_{16}H_9O_2\ .\ H$. Von Hlasiwetz[2]) (1857) dargestellt. Er wird durch trockene Destillation von phloretinsaurem Kalk mit Aetzkalk erhalten; man destillirt nur kleine Portionen auf einmal. Das rohe Destillat wird nach dem Abscheiden des Wassers über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei das über 200° C. Uebergehende für sich aufgefangen wird. Das so erhaltene Product ist ein farbloses stark lichtbrechendes Oel, welches nicht unangenehm riecht, an Phenylalkohol erinnernd; es schmeckt brennend; sein specif. Gewicht ist 1,0374 bei 12°C., es ist schwierig in Wasser löslich, mit Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen, es ist bei —18°C. dickflüssig und siedet bei ungefähr 220°C. An der Luft wird es gelblich, einige Tropfen verdichten sich dabei. Brom bildet mit dem Xylylalkohol ein weisses krystallinisches Substitutionsproduct, das in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich ist. Auch Chlor wirkt zersetzend ein. Salpetersäure wirkt sehr lebhaft ein, indem sich ein Nitrokörper $C_{16}H_7(NO_4)_3O_2$ bildet, ein gelber krystallinischer in Alkohol löslicher Körper.

Schwefelsäure löst den Xylenylalkohol, es bildet sich beim längeren Stehen eine Sulfosäure, deren Barytsalz leicht zersetzbar ist. *Fe.*

Xylylamin syn. Xylidin S. 840.

Xylylwasserstoff, syn. Xylol.

Xythanwasserstoff nennt Berzelius das Xuthensulfid von Völckel (s. S. 820), indem er es als $H.(C_{10}H_6N_9S_4)$ betrachtet und das darin enthaltene Radical Xythan (von ξυθὸς bräunlich) nannte.

[1]) Verhandl. d. Schweiz. Apothekervereins 1845; Archiv d. Pharm. Bd. LXXXV, S. 250. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 166.

Y.

Yabicoja, ein im District Tarapaca in Peru mit Atakamit und Quarz vorkommendes Erz [1]).

Yamswurzel. Die Knollen von *Dioscorea*, besonders von *D. Batatas* (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 478).

Yanolith, Yantholith, syn. **Axinit.**

Yellowmetal, Gelbmetall. Unter diesem Namen kam von England eine schmiedbare Legirung aus 60,2 Kupfer und 39,8 Zink bestehend (Elsner [2]).

Yenit, syn. **Lievrit.**

Yerba Maté, Paraguay-Thee. Die Blätter von *Psoralea glandulosa* Lin., oder *Ilex paraguayensis* St. Hil. eines Strauches, welcher vielfach in den Wäldern am Paraguay und an vielen Orten in Brasilien und in La Plata wild wächst. Die Blätter werden nach dem Sammeln getrocknet, zuletzt in künstlicher Wärme bei ziemlich starker Hitze; sie bilden dann meist ein gröbliches grünlichgelbes Pulver, in welchem sich neben Stängeln und Holzstückchen kaum noch einzelne Blätter unterscheiden lassen. Dieser Thee wird so verkauft und in Südamerika allgemein statt des chinesischen Thees gebraucht. Der Aufguss dieses Thee wird dort in kleinen Kürbissen mit kochendem Wasser übergossen, und dann mittelst kleiner Röhrchen heiss getrunken, oder vielmehr eingesaugt.

Der Paraguaythee enthält nach den vorliegenden Untersuchungen ähnliche Bestandtheile wie der chinesische Thee, namentlich Gerbsäure, nach Trommsdorf Catechusäure, nach Rochleder eine der Kaffeegerbsäure ähnliche oder damit identische Gerbsäure, dann Caffeïn von Stenhouse hier nachgewiesen, flüssiges Oel und verschiedene Extractivstoffe. Lenoble fand einen stickstoffhaltenden krystallisirbaren Stoff, den er Psoraleïn nennt, unzweifelhaft ist es Caffeïn.

Die Yerba Matè oder Maté wird in Brasilien, Peru, Bolivia und Chili allgemein statt Thee oder Caffee genossen; seine physiologische Wirkung ist eine ganz ähnliche wie die der genannten Getränke; v. Bibra stellt den Matè in dieser Beziehung zwischen Thee und Caffee in die Mitte [3]). *Fe.*

Ypadupflanze, syn. für **Coca** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 123).

Ysop, Yssop, Hyssop, *Hyssopus officinalis* L. Eine zu den Labiaten gehörende Pflanze; sie enthält nach Herberger [4]) ausser den

[1]) v. Leonh. Handb. d. Oryktogn. S. 243. — [2]) Polyt. Centralbl. 1860, S. 99. — [3]) Vergl. v. Bibra: Narkotische Genussmittel und der Mensch, Nürnberg 1855, S. 95. — [4]) Buchner's Repert. Bd. XXIII, S. 1.

gewöhnlichen Pflanzenbestandtheilen ein Alkaloid und ätherisches Oel. Das Alkaloid Hyssopin genannt kann aus dem wässerigen Extract durch Schwefelsäure mit dem es ein krystallisirbares Salz geben soll, erhalten werden; die unvollständige Untersuchung lässt es zweifelhaft, was das sogenannte Hyssopin für ein Körper ist.

Das Ysopöl, *Oleum Hyssopi aethereum*, wird durch Destillation der Pflanze mit Wasser erhalten; es ist dünnflüssig, farblos oder blass grünlichgelb, schmeckt gewürzhaft camphorartig bitterlich, von 0,89 specif. Gewicht, nach Zeller von 0,93 specif. Gewicht bei 22°C. nach Muschenbroeck von 0,98 specif. Gewicht. Das Oel löst sich in 1 bis 4 Thle. Alkohol von 0,85 specif. Gewicht vollständig, die klare Lösung wird durch Zusatz von mehr Alkohol schwach opalisirend. Eine alkoholische Lösung von Kali giebt damit eine klare braune Lösung.

Das Ysopöl ist ein Gemenge; es fängt bei 142° C. an zu sieden, der Siedepunkt steigt bis über 165°C., das hier übergehende Oel ist gefärbt. Stenhouse[1]) fand in 100 Thln. des bei 142°C. (1), bei 148°C. (2) und bei 165° C. (3) übergegangenen Oels:

	1.	2.	3.
Kohlenstoff	84,1	81,3	80,3
Wasserstoff	11,0	10,9	10,4
Sauerstoff	4,9	7,8	9,3

Es ist wahrscheinlich dass hier ein sauerstofffreies Oel mit einem sauerstoffhaltenden Oel gemengt ist; es gelang nicht durch schmelzendes Kali ein sauerstofffreies Oel rein abzuscheiden.

Jod löst sich in Ysopöl unter merkbarer Temperaturerhöhung. Salpetersäure färbt das Oel zuerst röthlich, beim Erwärmen bildet sich ein gelbes Harz.

Schwefelsäure für sich oder chromsaures Kali mit Schwefelsäure färbt das Oel gelbbraun, beim Erwärmen bräunlich.

Nach verschiedenen Beobachtern gab 1 Pfd. frisches Ysopkraut von 15 bis 80 Gran Oel (danach berechnet sich auf 1 Pfd. trockenes Kraut 55 bis über 240 Gran Oel), und aus 1 Pfd. trockenem Kraut 40 bis 120 Gran Oel; von der in Deutschland cultivirten Pflanze gab 1 Pfd. trockenes Kraut von 72 bis 120 Gran ätherisches Oel (Zeller).

Die im Süden cultivirte Pflanze ist ölreicher als die von nördlichen Gegenden. *Fe.*

Ytterbit, syn. **Gadolinit.**

Yttererde, Yttererdesalze, syn. **Yttriumoxyd, Yttriumoxydsalze.**

Yttererde, phosphorsaure, syn. **Xenotim.**

Ytterflussspath, syn. **Yttrocerit.**

Yttergranat nannte Bergemann[2]) einen dem Melanit ähnlichen Granat aus Norwegen, welcher 34,94 Kieselsäure, 30,01 Eisenoxyd, 26,04 Kalk, 6,66 Yttererde, 1,09 Manganoxydul, 0,50 Magnesia und Spuren von Thonerde enthält. Sein specif. Gew. ist = 3,88 und

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 310; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVII, S. 255. — [2]) v. Leonh. Jahresber. f. Min. 1855, S. 833.

die Härte = 5,0. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar, in Salzsäure wird er zersetzt. *K.*

Ytterit, syn. Gadolinit.

Ytterotantalit, syn. Yttrotantalit.

Ytterspath, syn. Xenotim.

Ytterstein, syn. Gadolinit.

Yttertantal, syn. Yttrotantalit.

Yttertantalit, syn. Yttrotantalit.

Yttrit, syn. Gadolinit.

Yttrium. Ein zu den Erdmetallen gehörendes Metall, Formel Y; Aequivalentenzahl unbestimmt [1]). Dieses Metall ist bis jetzt nur in wenigen und seltenen Mineralien gefunden (s. unten); es ist vielleicht noch nicht im reinen Zustande dargestellt. Gadolin, Professor der Chemie in Abo, fand 1794 in dem zu Ytterby in Schweden 1788 aufgefundenen Ytterbit, nach ihm dann Gadolinit genannt, ein eigenthümliches Oxyd der Thonerde und dem Kalk ähnlich; Eckeberg bestätigte 1797 diese Angaben und nannte das Oxyd Yttererde. Bei einer späteren Untersuchung dieser Erde, die unterdess auch von Klaproth und von Vauquelin untersucht war, fand Eckeberg, dass seine Yttererde noch Beryllerde enthalte; 1819 fand Berzelius darin noch Ceroxyd, welches, wie spätere Untersuchungen zeigten, auch Lanthanoxyd enthielt. Nachdem Scheerer 1842 darauf hingewiesen hatte, dass die lanthan- und cerfreie Yttererde wohl noch ein fremdes höher oxydirbares Oxyd enthalte, fand Mosander 1843, dass die sogenannte Yttererde ein gelbes Oxyd enthalte, er nannte es Erbinerde, und zwei weisse Oxyde, die schwächere dieser beiden Basen nannte er Terbinerde (nach Berlin wohl nur ein Gemenge von Erbinerde mit Yttererde, s. Terbinerde Bd. VIII, S. 571), die stärkere Basis behielt den Namen Yttererde. Das ursprünglich vom Gadolin erhaltene Oxyd, auch Gadoliniterde genannt, enthält also neben Yttererde Beryllerde, Ceroxyd, Lanthanoxyd (wahrscheinlich auch Didymoxyd), Erbinerde und Terbinerde.

Das Yttriumoxyd ist wohl noch nicht vollständig von allen fremden Oxyden geschieden, daher das Metall und seine Verbindungen noch nicht im reinen Zustande bekannt; was bis jetzt als Yttrium oder Yttriumverbindung bezeichnet ist, enthält namentlich wohl immer Erbium und Terbium beigemengt. Es fehlen hier weitere Untersuchungen, die wegen der Seltenheit des Materials Schwierigkeiten bieten. Das Yttrium findet sich als Silicat neben den genannten Metallen im Gadolinit, Orthit und Pizorthit, in kleiner Menge im Cerit und Pyrochlor; als Tantalsäure-Salz neben Kalk, Eisenoxydul, Wolframsäure und etwas Uranoxyd im Yttrotantalit, als Titansäure-Verbindung im Polymignit, als Fluorid neben Cerium und Calcium im Yttrocerit.

Das Yttriumoxyd wird selbst in der Weissglühhitze durch Kalium nicht merkbar reducirt (Davy); Kalium wirkt auch auf Yttriumflorid

[1]) Da die von Berzelius verwendete Erde noch andere Metalloxyde beigemengt enthielt, so ist das von ihm bestimmte Atomgewicht (32 bis 35) ohne Werth.

schwierig reducirend ein (Berzelius); Chloryttrium wird dadurch reducirt; man schichtet in einem Platintiegel etwas überschüssiges Chloryttrium mit Kalium, befestigt den Deckel mit einem Draht, und erhitzt über der Spirituslampe; die Reduction erfolgt momentan unter heftigem Erglühen des Tiegels; nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgewaschen wo Yttrium zurückbleibt. So dargestellt ist das Metall ein schwarzgraues aus kleinen metallglänzenden Schuppen bestehendes Pulver, das unter den Polirstahl Farbe und Glanz des Eisens annimmt und spröde ist.

Das Yttrium und seine Verbindungen sind zuerst von Berzelius, später von Wöhler, Mosander und von Berlin untersucht. Metallisches Yttrium verbindet sich in höherer Temperatur mit Sauerstoff mit Chlor oder Schwefel, wahrscheinlich auch mit anderen Metalloïden. *Fe.*

Yttrium, Erkennung und Bestimmung. Yttrium ist ein Bestandtheil weniger und seltener Mineralien, ein Körper der noch unvollständig untersucht und daher nicht leicht zu erkennen ist.

Die Salze der Yttererde haben mit den Salzen der anderen Erden grosse Aehnlichkeit, besonders mit den Salzen der Erbinerde und Terbinerde; die Yttererde ist aber eine stärkere Base als die meisten anderen Erden, und sie wird daher aus ihren Salzlösungen durch Basen erst nach den anderen Erden gefällt. Die Yttererde zersetzt auch beim Kochen die Ammoniaksalze unter Entwickelung von Ammoniak.

Die Yttererdesalze sind farblos; Kali fällt daraus weisses Hydrat, das beim Glühen weisse Yttererde giebt (Unterschied von Erbinerde); das geglühte Oxyd löst sich leicht in Salzsäure (Unterschied von Thonerde, Thorerde und Zirkonerde); es ist nicht löslich in kaustischem Kali (Unterschied von Thonerde und Beryllerde). Yttererdehydrat löst sich in kohlensaurem Ammoniak, beim Kochen scheidet sich alle Yttererde ab; bei Gegenwart von Salmiak bleibt sie als Chloryttrium gelöst. Das wasserfreie Yttriumchlorid ist nicht flüchtig (Unterschied von Aluminium- Beryllium- Thorium- und Zirkoniumchlorid). Das kohlensaure Yttriumoxyd löst sich schwer in kohlensaurem Kali, leichter in kohlensaurem Ammoniak (aber nicht so leicht wie kohlensaure Beryllerde), aus letztere Lösung scheidet sich leicht kohlensaures Yttererde-Ammoniak ab. Oxalsäure fällt die Yttererdesalze, der Niederschlag von kohlensaurer Yttererde ist in Wasser in wässeriger Oxalsäure und selbst in einer geringen Menge verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure unlöslich (Unterschied von Thonerde und Beryllerde). Schwefelsaures Kali fällt Yttererdesalze; das ausgeschiedene Doppelsalz löst sich langsam in hinreichend Wasser (Unterschied von Zirkonerde), etwas leichter bei Zusatz von schwefelsaurem Kali, noch leichter bei Gegenwart von Ammoniaksalz. Weinsäure verhindert die Fällung der Yttererde durch Alkalien nicht (Unterschied von Thonerde Thorerde Beryllerde und Zirkonerde); die weinsaure Yttererde setzt sich langsam aber vollständig ab. Die angesäuerten Lösungen von Yttererdesalz verändern die Curcumatinctur nicht (Unterschied von Zirkonerde).

Zur quantitativen Bestimmung der Yttererde wird am besten die Lösung in Salpetersäure oder Salzsäure durch Kalihydrat gefällt; man kann auch durch Ammoniak fällen.

Aus schwefelsaurem Salz scheiden die Alkalien meist basisches Salz ab, welches nach dem Glühen in Salzsäure gelöst und dann nochmals durch Alkali gefällt wird.

Die Yttererde kann aus neutralen oder schwach sauren Lösungen durch Oxalsäure gefällt werden; der Niederschlag wird nach dem Absetzen filtrirt und ausgewaschen; beim Glühen des trockenen oxalsauren Salzes bleibt reine Yttererde zurück.

Bei Gegenwart von Kalisalzen fällt oxalsaures Yttererde-Kali; dieses giebt beim Glühen ein Gemenge von Yttererde mit kohlensaurem Kali; beim Auswaschen geht aber die Yttererde in Folge äusserst feiner Vertheilung mit durch das Filter; man löst daher das Gemenge in Salzsäure und fällt die Yttererde mit Ammoniak.

Zur Trennung der Yttererde von Eisenoxyd kann man das letztere aus der verdünnten neutralen Lösung durch bernsteinsaures Ammoniak fällen, besser durch kohlensauren Baryt.

Von den Ceroxyden von Didym und Lanthan trennt man die Yttererde, indem man in die Lösung überschüssiges festes schwefelsaures Kali bringt; das Doppelsulfat von Yttererde und Kali ist in einer Lösung von schwefelsaurem Kali löslich, während die anderen genannten Oxyde hier ein unlösliches Doppelsalz bilden (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 901).

Aus einem Gemenge der Salze von Beryllerde und Yttererde fällt man die letztere Base durch Oxalsäure; der Niederschlag enthält die Yttererde; aus dem Filtrat fällt Ammoniak die Beryllerde.

Oder man versetzt die Lösungen beider Salze mit hinreichend Weinsäure und dann mit überschüssigem Ammoniak, wo die Yttererde niederfällt, die Beryllerde aber gelöst bleibt.

Durch Kalihydrat lässt sich die Beryllerde so wenig wie Thonerde der Yttererde vollständig entziehen, so dass diese Trennung immer sehr unvollständig bleibt. Man kann Thonerde von der Yttererde durch Oxalsäure oder durch Ammoniak nach Zusatz von Weinsäure trennen, wie oben angegeben. Oder man fällt die Thonerde in der Kälte durch kohlensauren Baryt.

Um Magnesia und Yttererde zu trennen, versetzt man die Lösung mit Ammoniaksalz und fällt danach die Yttererde mit Ammoniak.

Die Alkalien können durch Fällen der Yttererde mit Ammoniak von dieser getrennt werden.

Nach den hier angegebenen Methoden wird die Yttererde immer neben Terbinerde und Erbinerde gefällt, wenn diese Basen zugleich vorhanden sind; diese drei Basen vollständig von einander zu trennen, ist noch nicht gelungen; es wird unter Yttriumoxyd (s. S. 857) angegeben, wie durch fractionirte Fällung mit Ammoniak oder mittelst oxalsauren Kalis diese Basen annähernd von einander getrennt werden können; freilich genügt diese Methode nicht um diese drei Basen quantitativ zu scheiden. *Fe.*

Yttriumboronfluorid wird durch doppelte Zersetzung erhalten; es ist unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, auch in überschüssiger Fluorboronsäure, beim Abdampfen dieser Auflösungen krystallisirend.

Yttriumbromid, Bromyttrium. Wird durch Auflösen von Yttererde in Bromwasserstoffsäure und Abdampfen als eine leicht zerfliessliche Salzmasse erhalten.

Yttriumchlorid, Chloryttrium. Nach den älteren Angaben soll dieses Chlorid flüchtig sein; neuere Erfahrungen haben gezeigt, dass der für Yttriumchlorid gehaltene Körper Berylliumchlorid war, und dass Yttriumchlorid nicht flüchtig ist. Die syrupdicke Lösung von Yttererde in Salzsäure giebt beim Verdunsten eine strahlige Krystallmasse von wasserhaltendem Chloryttrium, das langsam zerfliesst. *Fe.*

Yttriumfluorid, Fluoryttrium. Kommt im Yttrocerit und im Fluorcerium vor. Es wird verbunden mit Wasser erhalten, durch Fällen von Chloryttrium mit gelöstem Fluorkalium als weisser amorpher Niederschlag von herbem Geschmack, der feucht Lackmus röthet; es ist unlöslich in Wasser und wässeriger Flusssäure; bei Abschluss der Luft erhitzt, hinterlässt es wasserfreies Yttriumfluorid. *Fe.*

Yttriumjodid, Jodyttrium. Wird wie das Bromid dargestellt, und ist wie dieses sehr zerfliesslich.

Yttriumoxyd, Yttererde, Formel: YO. Dieses gewöhnlich zu den Erden gezählte Oxyd ist in reinem Zustande frei von allen anderen Oxyden noch nicht bekannt, da es noch nicht gelungen ist, es vollständig besonders von Terbium- und Erbiumoxyd zu trennen (s. S. 853). Das unreine Oxyd[1]) noch Lanthanoxyd, Beryllerde, Erbinerde und Terbinerde enthaltend, ward früher als Gadolinerde oder Gadoliniterde bezeichnet; dann nannte man es Yttererde, ein Oxyd welches später als ein Gemenge erkannt wurde von Erbinerde und Terbinerde mit einer stärkeren Base, welcher letzteren der Name Yttererde geblieben ist.

Das Yttriumoxyd findet sich im Gadolinit (neben Kieselsäure, Eisenoxyd, Beryllerde, Lanthanerde, Ceroxyd, Erbinerde und Terbinerde und wahrscheinlich auch Didymoxyd), dann im Orthit (verbunden mit Kieselsäure) und im Yttrotantalit (aus Tantalsäure, Kalk und Eisenoxydul mit Wolframsäure und Uranoxyd bestehend). Der Yttrocerit enthält die Fluoride von Yttrium, Cerium und Calcium.

Das Yttriumoxyd bildet sich beim Glühen des Metalls an der Luft oder beim Lösen desselben in wässerigen Säuren.

Zur Abscheidung der Yttererde aus Gadolinit wird dieses Mineral nach Vauquelin fein gepulvert mit 10 Thln. Schwefelsäurehydrat und 6 Thln. Wasser in der Wärme digerirt; die Masse wird dann zur Trockne verdampft, mit Wasser ausgezogen das mit Salzsäure angesäuert ist, das Filtrat zur Trockne abgedampft und geglüht, um das Eisensalz abzuscheiden; der Rückstand wird mit Wasser ausgekocht, die heiss filtrirte Lösung nochmals abgedampft, geglüht und wieder mit Wasser ausgekocht, worauf das Filtrat mit wenig Schwefelammonium versetzt wird, um Kupfer und Mangan zu fällen; aus dem Filtrat schlägt Ammoniak ein weisses Hydrat nieder, das beim Glühen unreine Yttererde giebt.

Nach Berzelius kocht man fein gepulverten Gadolinit mit Königswasser aus, bis der Rückstand farblos ist; das Filtrat wird zur Trockne abgedampft und mit Wasser ausgezogen; aus dem Filtrat fällt man durch allmäligen Zusatz von oxalsaurem Ammoniak unreine

[1]) Das Wasiumoxyd von Bahr (s. S. 510) ist nach Nicklès auch durch Didymoxyd und Terbinerde verunreinigte Yttererde (Compt. rend. T. LVII, p. 740; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCI, S. 316).

Yttererde neben Ceroxydul und Lanthan und Spuren Mangan und Kalk. Dieser Niederschlag wird nach dem Glühen in etwas Salzsäure gelöst, und die Lösung mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali verdünnt, wobei gewöhnlich ein weisser Niederschlag entsteht; man bringt in die Lösung dann eine solche Kruste von festem schwefelsauren Kali hinein, dass sie bis an die Oberfläche der Flüssigkeit reicht, damit diese sich vollkommen damit sättigt; es scheiden sich dann Doppelsalze von schwefelsaurem Ceroxydul und Lanthanoxyd mit schwefelsaurem Kali ab (s. unter Cer 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 901); die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird nun mit kaustischem Kali versetzt, wodurch gelatinöses basisches Salz gefällt wird; besser fällt man mit oxalsaurem Kali, wodurch dichtes oxalsaures Salz ausgeschieden wird, das sich leicht auswaschen lässt. Der Niederschlag wird nach dem Auswaschen geglüht und in Salpetersäure gelöst; um Mangan und Kalk abzuscheiden wird die Lösung nach dem Abdampfen bis zum Schmelzen des Salzes erhitzt, wobei das salpetersaure Manganoxydul zersetzt wird; die Masse wird in Wasser gelöst, die Lösung ist manganfrei, das Waschwasser nimmt aber leicht wieder Mangan auf, und muss deshalb für sich aufgesammelt werden; die manganfreie Lösung giebt mit Ammoniak gefällt kalkfreie Yttererde, die filtrirt, ausgewaschen und geglüht wird.

Die so erhaltene Yttererde enthält immer noch Erbinerde und Terbinerde (letztere ist nach Berlin selbst nur ein Gemenge von Yttererde und Erbinerde s. Bd. VIII, S. 571); zuweilen auch noch etwas Eisenoxyd, Uranoxyd und Beryllerde. Um reine Yttererde zu erhalten, wird das Gemenge der Basen in verdünnter Salpetersäure gelöst; die mässig verdünnte Lösung wird, wenn sie Eisen enthält, zuerst mit etwas verdünntem Schwefelammonium versetzt, so lange der Niederschlag noch grünlich erscheint, das Filtrat wird dann fractionirt mit kleinen Portionen Ammoniak gefällt, so dass immer nur $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ der Oxyde niederfällt; der jedes Mal entstandene Niederschlag wird aber vor weiterem Zusatz von Ammoniak mit der Flüssigkeit geschüttelt und einige Zeit in Berührung gelassen, damit die zuerst etwa mitgefällten stärkeren Basen sich wieder lösen können. Die zuerst erhaltenen Niederschläge enthalten besonders basisches Salz und Hydrat der schwächeren Basen; die Niederschläge geben dann beim Glühen unter Entwickelung salpetriger Dämpfe gelbe Erbinerde; die darauf folgenden meist nach dem Glühen schwach gefärbten Niederschläge enthalten hauptsächlich Terbinerde (nach Berlin wie angegeben ein Gemenge von Erbinerde und Yttererde); die letzten Niederschläge sind Yttererdehydrat, und geben beim Glühen ohne Entwickelung von salpetriger Säure weisse Yttererde.

Die zuerst erhaltenen und besonders die mittleren Niederschläge geben nach mehrmaligem Lösen in Säure und vorsichtiger fractionirter Fällung noch mehr von der Yttererde.

Um die drei Erden zu trennen, kann man auch die schwach saure Lösung derselben in eine Lösung von doppelt-oxalsaurem Kali tröpfeln, bis ein bleibender Niederschlag anfängt sich zu bilden; der beim Stehen nach einigen Stunden entstandene krystallinische röthliche Niederschlag ist hauptsächlich Erbinerdesalz; das Filtrat giebt auf Zusatz von mehr doppelt-oxalsaurem Kali einen neuen Niederschlag, der mehr Terbinerde enthält; der zuletzt erhaltene mehr pulverige und farblose Niederschlag ist hauptsächlich Yttererdesalz, welches beim Glühen Yt-

tererde giebt. Die ersten und besonders die mittleren Niederschläge geben mit sehr wenig verdünnter Säure digerirt eine Lösung, welche hauptsächlich Yttererdesalz enthält, aus welcher sich durch fractionirte Fällung wieder reinere Yttererde darstellen lässt.

Die Yttererde ist ein weisses amorphes Pulver, geruchlos und geschmacklos, nach Eckeberg von 4,84 specif. Gewicht, ohne Wirkung auf Pflanzenfarben; sie ist unlöslich in Wasser, bei sehr hoher Temperatur etwas schmelzbar, und löst sich auch nach dem Glühen in verdünnten Säuren. Sie bildet mit Wasser ein Hydrat, sie ist eine starke Base und verbindet sich mit Säuren zu dem Yttererdesalze. *Fe.*

Yttriumoxydhydrat, Yttererdehydrat. Diese Verbindung wird durch Fällen der Yttererdesalze mit Alkalien als voluminöser weisser Niederschlag erhalten, der beim Trocknen zusammenschrumpft, und feucht an der Luft Kohlensäure anzieht. Es löst sich in Säuren, frisch gefällt auch in kochender Salmiaklösung unter Entwickelung von Ammoniak.

Yttriumoxydsalze, Yttererdesalze. Die Yttererde ist eine ziemlich starke Base; sie hat stärkere basische Eigenschaften als die mit ihr oft gemengten Basen Terbinerde und Erbinerde, welche durch Ammoniak vor der Yttererde gefällt werden; umgekehrt lösen verdünnte Säuren aus dem Gemenge der drei Basen zuerst die Yttererde. Die Salze dieser Erde sind farblos, sie schmecken anfangs süss, hintennach zusammenziehend. Die Salze sind noch wenig bekannt; das salpetersaure Salz ist sehr zerfliesslich, das schwefelsaure Salz ist farblos und nicht zerfliesslich; es verwittert nicht; es löst sich langsam in Wasser, ist aber auch in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali nicht unlöslich. Das Chloryttrium ist nicht flüchtig. Kohlensaure Yttererde ist unlöslich in Wasser, löst sich aber in einem Ueberschuss von Salmiak oder in wässerigen kohlensauren Alkalien; aus dieser Lösung scheidet sich mit der Zeit ein krystallinisches Doppelsalz ab, das in kohlensauren Alkalien unlöslich ist. Die wässerigen Lösungen der Salze verändern wenn angesäuert das Curcumapapier nicht.

Die Yttererdesalze werden durch kaustisches Kali weiss gefällt; der Niederschlag von Yttererdehydrat löst sich nicht in überschüssigem Alkali, aber in kochender Salmiaklösung. Auch Ammoniak und Schwefelammonium fällen weisses Yttererdehydrat; überschüssiger Salmiak verhindert diese Fällung. Kohlensaure Alkalien fällen kohlensaure Yttererde, die sich in überschüssigem kohlensauren Kali oder Natron schwer, in kohlensaurem Ammoniak oder in doppelt-kohlensaurem Alkali leicht löst; aus den gesättigten Lösungen, besonders aus der Lösung in kohlensaurem Ammoniak scheidet sich leicht kohlensaures Yttererde-Alkali ab. Weinsäure verhindert die Fällung der Yttererde durch Alkalien nicht; die Fällung entsteht oft erst nach einiger Zeit, ist aber vollständig; der Niederschlag ist weinsaure Yttererde. Schwefelsaures Kali fällt aus concentrirten Lösungen schwefelsaures Yttererde-Kali; der Niederschlag löst sich wenn auch heiss gefällt in viel heissem Wasser, sowie langsam in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali, leichter in Ammoniaksalzlösung.

Blutlaugensalz fällt die Yttererdesalzlösungen weiss.

Oxalsäure fällt die Yttererde aus ihren Salzen als weisses oxal-

saures Salz, das sich nicht in Oxalsäure löst, und erst in überschüssiger Salzsäure oder Salpetersäure löslich ist.

Kohlensaurer Baryt fällt die Lösungen weder in der Kälte noch beim Erhitzen. *Fe.*

Yttriumphosphoret s. Phosphoryttrium unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 297.

Yttriumseleniet. Yttererde soll mit Selen geschmolzen schwarzes Selenyttrium bilden, das sich nicht in Wasser löst, mit verdünnten Säuren aber Selenwasserstoff entwickelt (Wöhler). Nach Berzelius soll Selenammonium die Yttererdesalze fällen.

Yttriumsiliciumfluorid. Durch Fällen von Yttererde mit Kieselflusssäure erhalten, ist unlöslich in Wasser, löslich in wässeriger Kieselflusssäure, und in wässeriger Salzsäure, beim Abdampfen der Lösung sich wieder abscheidend.

Yttriumsulfocyanid, Schwefelcyanyttrium, Yttriumrhodanid. Durch Auflösen der Yttererde in wässeriger Rhodanwasserstoffsäure erhalten; bildet eine zerfliessliche Salzmasse.

Yttriumsulfuret, Schwefelyttrium. Das Yttrium entzündet sich beim Glühen in Schwefeldampf und bildet Schwefelyttrium. Dasselbe entsteht beim Glühen von Yttriumoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf. Es ist ein grauer pulveriger Körper, der durch Wasser nicht zersetzt wird, mit verdünnten Säuren aber Schwefelwasserstoff entwickelt (Wöhler).

Yttrocalcit, syn. Yttrocerit.

Yttrocererit, syn. Yttrocerit.

Yttroceriocalcit, syn. Yttrocerit.

Yttrocerit, Yttrocererit, Yttroceriocalcit, Yttrocalcit, Flussyttrocalcit, pyramidaler Cererbaryt, Ytterflussspath, *Yttria fluatée, Yttrocerite*, CaF mit YF und CeF, nach den Analysen des von Finbo bei Fahlun in Schweden nach Gahn und Berzelius [1]) und des aus Massachusetts nach C. T. Jackson [2]) mit etwas Thonerde und Kieselsäure. Derselbe findet sich krystallinisch derb in unbestimmt eckigen Stücken von verschiedener Grösse, eingesprengt, als Ueberzug und Anflug und wird für tesseral krystallinisch gehalten, da Lévy [3]) dem Rhombendodekaëder entsprechende Blätterdurchgänge angab, wogegen A. Breithaupt [4]) dasselbe für quadratisch hält und Spaltungsflächen parallel einem quadratischen Prisma fand. Der Bruch ist uneben bis muschlig. Der Yttrocerit ist violblau, graulichroth, grau oder weiss, zuweilen purpurroth, mit abwechselnden Farbenlagen, hat wachsartigen Glasglanz, ist durchscheinend bis undurchsichtig, hat weissen Strich, die Härte = 4,0 bis 4,5 und das specif. Gew. = 3,447. Beim Erhitzen giebt er etwas Wasser, wobei der dunkle weiss wird [5]), vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar,

[1]) Afhandl. i. Fys. kem och Min. T. IV, p. 151. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 127. — [3]) Descript. d'une collect. de min. T. III, p. 408. — [4]) Dessen Handb. Bd. II, S. 201. — [5]) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. S. 199.

mit Borax und Phosphorsalz giebt er klare Gläser, die im Oxydationsfeuer gelb sind. Der von Finbo schmilzt mit Gyps zusammen, der von Broddbo nicht, der erst weiss, dann roth wird. Das feine Pulver ist in Salzsäure leicht auflöslich, und die Lösung ist gelb, in Schwefelsäure ist er löslich und entwickelt Fluorwasserstoffdämpfe. *K.*

Yttrocolumbit, syn. Yttrotantalit.

Yttroilmenit, syn. Samarskit.

Yttrophosphat, natürliche phosphorsaure Yttererde, syn. Xenotim.

Yttrotantal, syn. Yttrotantalit.

Yttrotantalit, Ytterotantalit, Yttrotantal, Yttertantal, *Tantale oxidé yttrifère*, *Yttrotantale*, *Yttrotantalite*, *Yttrocolumbite*, $3YO.TaO_3$, mit Kalk, Uran- und Eisenoxyd, Manganoxydul, Wolframsäure u. a. m. nach den Analysen des schwarzen, braunschwarzen und gelben von Ytterby unweit Waxholms Festung in Roslagen in Schweden nach Berzelius [1]), des schwarzen nach Peretz [2]), nach Chandler [3]), und des braunen von Kararfvet nach J. J. Chydenius [4]), des gelben nach Potyka [5]). Würde die Tantalsäure mit TaO_2 bezeichnet, so muss die Formel $2YO.TaO_2$ geschrieben werden, insofern nicht andere Untersuchungen ein anderes Sauerstoffverhältniss ergeben. Da ohnehin noch Wolframsäure in wechselnden Mengen vorhanden ist und die braunen Yttrotantalite reicher an Wolfram zu sein scheinen als die gelben, so ist die Untersuchung nicht als abgeschlossen anzusehen, zumal auch das vorhandene Wasser in obiger Formel unberücksichtigt blieb. Nordenskjöld [6]) hat sich deshalb wegen der erheblichen Unterschiede dahin ausgesprochen, dass zwei verschiedene Minerale vorhanden sind, von denen das schwarze deutlicher krystallisirt, das gelbe undeutlich krystallinisch ist, auch als amorph angesehen wird. Das schwarze bildet undeutliche prismatische oder tafelförmige Krystalle, welche als orthorhombische bestimmt wurden und eine Spaltungsfläche zeigen. Es ist metallisch glänzend, undurchsichtig, hat grauen Strich, die Härte = 5,0 bis 5,5 und das specif. Gew. = 5,4 bis 5,9. Vor dem Löthrohre decrepitirt das Mineral schwach, giebt etwas Wasser ab und nimmt eine hellere Farbe an. Einige Stücke wurden dunkelbraun, andere strohgelb. Es schmilzt für sich nicht, ist in Phosphorsalz langsam löslich mit Reactionen auf Eisen, Wolfram oder Uran; in Borax löst es sich reichlicher ein unklares, emailartiges Glas gebend. Mit Soda zeigt es bisweilen Zinnreaction. Von Säuren wird es nicht angegriffen. Das braune bis gelbe hat glas- bis wachsartigen Glanz und weissen Strich und zeigt in den übrigen Eigenschaften keine wesentlichen Unterschiede. *K.*

Yttrotitanit, Keilhauit, $5RO.3SiO_3 + R_2O_3.3TiO_2$ nach C. Rammelsberg's [7]) Analyse des von Buö bei Arendal in Norwegen, mit Kalk, Yttererde, Eisenoxyd und Thonerde, nebst ge-

[1]) Afhandl. Bd. IV, p. 272, 277, 280, 285. — [2]) Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 155. — [3]) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. S. 400. — [4]) Pogg. Annal. Bd. CXI, S. 284. — [5]) Ebendas. — [6]) Pogg. Annal. Bd. CXI, S. 278. — [7]) Pogg. Annal. Bd. CVI, S. 296.

ringen Mengen anderer Basen. Ausserdem wurde dieses Mineral von A. Erdmann [1]) und von D. Forbes [2]) mit etwas abweichendem Resultate analysirt, woraus jedoch zu entnehmen, dass es dasselbe Mineral ist. Der Yttrotitanit krystallisirt klinorhombisch und seine zum Theil grossen Krystalle stehen in der Form denen des Titanit sehr nahe, wie J. D. Dana [3]) zeigte, so dass sich auch die Spaltungsflächen damit vergleichen lassen, wie D. Forbes [4]) nachwiess. Er ist bräunlichroth bis dunkelbraun, hat gelblichen Strich, ist auf den Spaltungsflächen glasartig, sonst wachsartig glänzend, mehr oder weniger durchscheinend, hat die Härte = 6,0 bis 7,0 und das specif. Gew. = 3,5 bis 3,7. Vor dem Löthrohre verhält er sich im Allgemeinen wie Titanit, schmilzt mit Blasenwerfen nicht schwierig zu einer schwarzen glänzenden Schlacke, von Borax wird er aufgelöst, das Glas hat Eisenfarbe und wird in der Reductionsflamme blutroth; mit Phosphorsalz giebt er ein Kieselskelett und in der Reductionsflamme ein violettes Glas. Das Pulver wird von Salzsäure vollständig aufgelöst. Bei der Aehnlichkeit in der Gestalt mit dem Titanit versuchte auch Dana die Zusammensetzung auf die des Titanit zurückzuführen und es wäre nicht unwahrscheinlich, dass der Yttrotitanit ein Yttererde-haltiger Titanit ist mit etwas Eisenoxydul, wenn der Thonerdegehalt durch beigemengten Feldspath erklärt werden könnte. Die Menge derselben ist nicht bedeutend, 5 bis 8 Procent und es steht damit, im Vergleiche mit Titanit, auch der grössere Gehalt an Basis RO und an Kieselsäure in Zusammenhang, während die wesentlichen Bestandtheile, mit Ausnahme der Yttererde, welche den Kalk zum Theil vertritt, die des Titanit sind. *K.*

Yu, heisst in China ein daselbst sehr geschätztes Mineral, welches sich nach Abel-Remusat [5]) im Gebirge anstehend und als Gerölle in den Flüssen findet; es ist nach ihm das Mineral, welches als *Jade nephretique* (Saussurit?) bezeichnet wird; von 2,9 bis 3,4 specif. Gewicht, Glas ritzend von Quarz geritzt. *Fe.*

Z.

Zacotinga, ein Eisenglanzgestein in der Capitanie Porpez in Brasilien.

Zähne, Weinstein derselben, s. den Art. Speichelsteine Bd. VIII, S. 89.

Zähne, Zahngewebe [6]). So verschieden das Zahngewebe in histologischer Beziehung vom Knochengewebe ist, so verwandt ist

[1]) Kongl. Vet. Akad. Handl. f. 1844; Berzelius' Jahresber. Bd. XXV, S. 328. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 444; Edinb. n. phil. Journ. N. S. T. I, p. 62. — [3]) Sill. Amer. Journ. T. XIX, p. 363. — [4]) New phil. Journ. T. III, p. 59. — [5]) Berzelius' Jahresber. Bd. V, S. 223.

[6]) Literatur: E. v. Bibra, Chem. Untersuch. über die Knochen und Zähne, 1844. — E. Fremy, Compt. rend. T. XXIX, p. 1052; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 47. — v. Recklingshausen, Arch. f. path. Anat. Bd. XIV, S. 466. — F. Hoppe, ebendas. Bd. V, S. 170 u. Bd. XXIV, 1. u. 2. Heft S. 18. — Schlossberger, vgl. Thierchemie 1856, S. 69.

es ihm in chemischer Hinsicht. Die Zähne bestehen aus drei Substanzen, welche sich sowohl in ihrem morphologischen wie chemischen Verhalten von einander unterscheiden: Zahnschmelz, Zahncement und Zahnbein oder Knochensubstanz. An der äusseren Fläche des Zahns sind nur zwei Substanzen sichtbar, und zwar gegen die Zahnkrone der Schmelz und gegen die Zahnwurzel die Cement- oder Knochensubstanz. Beide Substanzen überziehen an den genannten Stellen das Zahnbein, welches die Grundmasse des Zahnes bildet und demselben seine Gestalt verleiht.

Zahnbein und Cement enthalten dieselben mineralischen Bestandtheile wie die Knochen, demnach basisch-phosphorsauren Kalk ($3\,CaO . PO_5$), kohlensauren Kalk, basisch-phosphorsaure Magnesia, Fluorcalcium, phosphorsaures Eisenoxyd und schwefelsaure und salzsaure Alkalien, und ausserdem eine organische glutinliefernde Grundlage. Bemerkenswerth ist der Umstand, dass die Wandungen der Zahnröhrchen, welche man durch Behandlung mit stärkeren Säuren und Alkalien isoliren kann, beim Kochen im Papin'schen Topfe ungelöst bleiben, während die Grundmasse bereits in Glutin verwandelt ist (Hoppe).

Etwas verschieden verhält sich der Zahnschmelz. Dieses Gewebe ist das wasserärmste und zugleich das an mineralischen Stoffen reichste des gesammten Thierorganismus. Die organische Substanz, welche man durch Extraction des Zahnschmelzes mit Salzsäure in Gestalt von prismenähnlichen von der Zahnkrone divergirenden Fasern erhält, giebt nach F. Hoppe beim Kochen keinen Leim, sondern zerplatzt und verhält sich wie eine Epithelialsubstanz. Der noch nicht völlig entwickelte Zahnschmelz ist nach den Versuchen F. Hoppe's viel reicher an organischen Stoffen als der ausgebildete. Die Flüssigkeit, welche ihn im Zahnsäckchen umgiebt, hat stark alkalische Reaction und enthält nur Spuren von Albumin. Aus dem Schmelze selbst kann man durch Extrahiren mit Wasser kein Albumin erhalten, sondern nur eine schwach alkalische Flüssigkeit mit Chlormetallen und Spuren von Schwefelsäure. Werden dagegen die Phosphate und kohlensauren Erden durch Salpetersäure gelöst, so hinterbleibt eine organische Substanz, welche an Wasser ein durch Säuren fällbares Albuminat abgiebt. Hoppe fand ferner, dass Carbonate schon im jüngsten weichen Schmelze anwesend sind, während es ihm nicht gelang, im unentwickelten Schmelze des Schweines Fluor nachzuweisen.

Die quantitative Zusammensetzung der verschiedenen Substanzen des Zahngewebes ist durch zahlreiche Analysen der Zähne der verschiedensten Thierclassen mit genügender Sicherheit festgestellt. Trotz der grossen Festigkeit des Zahnbeines beträgt sein Wassergehalt doch immer noch mehrere Procente, bis zu 10 Proc., während der Wassergehalt des Zahnschmelzes sehr unbedeutend ist. Nach den Bestimmungen von Berzelius enthält der Zahnschmelz an 4 Proc. Fluorcalcium, demnach mehr wie die Knochensubstanz. F. Hoppe dagegen schätzt den Gehalt des Zahnschmelzes an Fluorcalcium auf weniger als 2 Proc.; er hat aber keine genaueren Bestimmungen des Fluors ausgeführt. Backenzähne scheinen durchschnittlich etwas mehr Mineralsubstanz zu enthalten, als Schneidezähne (Lassaigne. Bibra).

Nachstehende tabellarische Zusammenstellung einiger quantitativer Analysen wird die im allgemeinen besprochenen Verhältnisse näher erläutern. Zur Vergleichung stellen wir eine Knochenanalyse voran:

Bestandtheile.	Schenkelknochen eines Weibes (Heintz).	Erwachsener Mann Backenzahn. v. Bibra.		Ochsenzahn. Fremy.			Weib von 25 Jahren Backenzahn. v. Bibra.	
		Schmelz.	Zahnbein.	Schmelz.	Zahnbein.	Cement.	Schmelz.	Zahnbein.
Anorganische Substanz .	71,24	96,41	71,99	96,9	74,8	67,1	94,03	79,00
Organische Substanz . .	28,76	3,59	28,01	3,1	25,2	32,9	5,97	21,00
Phosphorsaurer Kalk . .	60,13	89,82	66,72	90,5	70,3	60,7	81,63	67,54
Phosphorsaure Magnesia	1,23	1,34	1,08	Spur	4,3	1,2	2,55	2,49
Kohlensaurer Kalk . . .	6,36	4,37	3,36	2,2	2,2	2,9	8,88	7,97
Fluorcalcium	3,52	—	—	—	—	—	—	—
Lösliche Salze	—	0,88	0,83	—	—	—	0,97	1,00

Zu diesen Analysen ist zu bemerken, dass Fluorcalcium und phosphorsaurer Kalk collectiv bestimmt wurden. Bibra fand ferner in allen Zahnsubstanzen noch geringe Mengen Fett von einer Spur bis zu 0,58 Procent. Für Hoppe's Analysen des Zahnschmelzes geben wir nachstehende Uebersicht:

Bestandtheile.	Neugeborener Mensch.			Junges Schwein.	Erwachsenes Schwein.	Pferd.	Hund.	Fossiles Rhinoceros.	Fossiler Elephant.
	I.	II.	III.						
Anorganische Substanz	77,71	84,41	84,57	90,29	97,94	95,26	100,00	96,84	95,46
Organische Substanz .	22,29	15,59	15,43	9,71	2,06	4,74	—	3,16	4,54
Phosphorsaurer Kalk .	67,73	75,23	76,89	82,43	85,31	84,20	89,44	85,54	82,55
Kohlensaurer Kalk . .	8,41	7,18	6,00	6,71	8,97	9,17	5,39	7,78	8,38
Chlorcalcium	Spur	0,23	—	0,46	0,62	0,66	0,80	0,65	0,44
Phosphorsaure Magnesia	1,57	1,72	1,08	1,62	2,00	1,33	4,96	1,63	2,01
Phosphorsaur. Eisenoxyd	—	0,63	Spur	0,92	0,89	—	—	1,81	0,54
In Wasser lösliche Salze	—	0,35	—	0,24	0,15	—	—	0,01	Spur

Bei der Analyse des Schmelzes von Mastodon und Paläotherium fand Hoppe ausserdem noch etwas unlösliches Eisenoxyd. Durch die Vergleichung des Verhältnisses zwischen phosphorsaurem Kalk und dem an Kohlensäure, Fluor und Chlor gebundenen Kalk kömmt man zur Zahl 3 : 1. Auch der Apatit bietet gleiche Verhältnisszahlen zwischen phosphorsaurem Kalk einerseits und Chlor- oder Fluorcalcium andererseits dar.

Zahlreiche vergleichende Untersuchungen über die Zusammensetzung der Zähne verschiedener Thierclassen ergaben bei im Allgemeinen nicht sehr beträchtlichen Differenzen, in den Stosszähnen des Elephanten und Wildschweins aber einen beträchtlichen Mehrgehalt an organischer Materie und bei den Pachydermen bis zu 12 Proc. phosphorsaure Magnesia. *G.-B.*

Zähnkohle, eine Art Braunkohle.

Zaffer, syn. **Safflor** oder **Kobaltsaflor** (s. Bd. VII, S. 49).

Zahnbein s. unter **Zähne**.

Zahnkitt. Dazu werden häufig harzige Gemenge genommen von der mannigfachsten Composition; man hat früher wohl versucht Kalk und etwas Phosphorsäurehydrat frisch zusammengemengt zu nehmen (zur Bildung von basischem Kalkphosphat); jetzt wendet man ein Gemenge von Zinkoxyd mit etwas Zinkchlorid an (s. unter Zinkoxychlorid), welches schnell erhärtet. Als Zahnkitt kann man auch die Metalle betrachten, welche dünngeschlagen wie Blattgold, Blattplatin u. dgl. zum Ausfüllen von Höhlungen in den Zähnen benutzt werden; besonders gehören hierher das Kupferamalgam von Pettenkofer (s. Amalgame 2. Aufl. Bd. I, S. 647) und das ähnlich sich verhaltende Zinn-Kadmiumamalgam (a. a. O. S. 654) Silberamalgam u. a. m. Man hat besonders auch Gutta-Percha so verwendet. *Fe.*

Zahnschmelz s. unter **Zähne**.

Zahntürkis, durch Kupfer blau gefärbte fossile Zähne, die dem Türkis untergeschoben werden.

Zala, syn. **Borax**.

Zambonische Säule s. unter **Elektricität** (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 710).

Zamtit, nannte A. Casares[1]) ein Mineral aus Spanien, welches ein wasserhaltiges Carbonat des Nickeloxydul ist mit Spuren Kupfer und Eisenoxyd; vielleicht identisch mit Texasit. Dasselbe ist mehr oder weniger dunkel smaragdgrün, hat apfelgrünes Strichpulver, ist wachs- bis glasartig glänzend und mit dem Messer ritzbar. Vor dem Löthrohre wird es schwarz, schmilzt aber nicht; bei Behandlung mit Soda und wenig Borax erhält man zuweilen hellgelbe Metallkügelchen von Nickel. *K.*

Zangen. Der Chemiker bedarf einer Anzahl von Zangen zu seinen Verrichtungen, vorzüglich zum Anfassen der Tiegel.

Fig. 39 ist die gewöhnlichste Form der Zangen für Platintiegel. Man lässt bisweilen die vorderen Enden der Backen mit Platinhülsen überziehen, weil im Laboratorium nicht zu verhindern ist, dass die eisernen Zangen rosten. Die Griffe kann man durch Ueberziehen mit Asphaltlack dagegen schützen. Die Platinhülsen dagegen werden bisweilen durch starkes Rosten der inliegenden Eisenbacken gesprengt. Der Ansatz von massiven Platinbacken ist sehr theuer, weil dieselben nach öfterem Erhitzen sehr weich werden, und wenn sie daher nicht dick sind, sich beim Anfassen biegen und nicht festhalten. Zangen von Messing oder Neusilber sind zu verwerfen,

Fig. 39.



1) Berg- u. hüttenm. Zeitg. Bd. VII, S. 37.

weil sie in der Glühhitze durch ihre Bestandtheile das Platin verderben.

Fig. 40 ist eine andere Form von Tiegelzange, die jedoch nur den Tiegel sicher zu fassen, aber nicht den Deckel bequem aufzulegen und abzunehmen gestattet.

Man bedarf noch ähnlicher grösserer Zangen, um bei Glühoperationen die Kohlen zu fassen und zurechtzulegen, die Tiegeldeckel aufzusetzen u. s. w. Bei diesen ist es zweckmässig, wenn die Schenkel mit den Handgriffen nur halb so lang als die zum Greifen bestimmten sind, Fig. 41. Es ist zweckmässig, die kürzeren Schenkel so stark von Eisen zu machen, dass sie mindestens eben so schwer als die längeren sind, weil man sie dann mit mehr Sicherheit handthiert.

Um schwerere Tiegel aus dem Ofen herauszuheben, bedient man sich zweckmässig solcher Zangen, wie Fig. 42 zeigt, die an ihren rechtwinklig umgebogenen Greifbacken zwei Halbkreise haben, welche beim

Fig. 40.

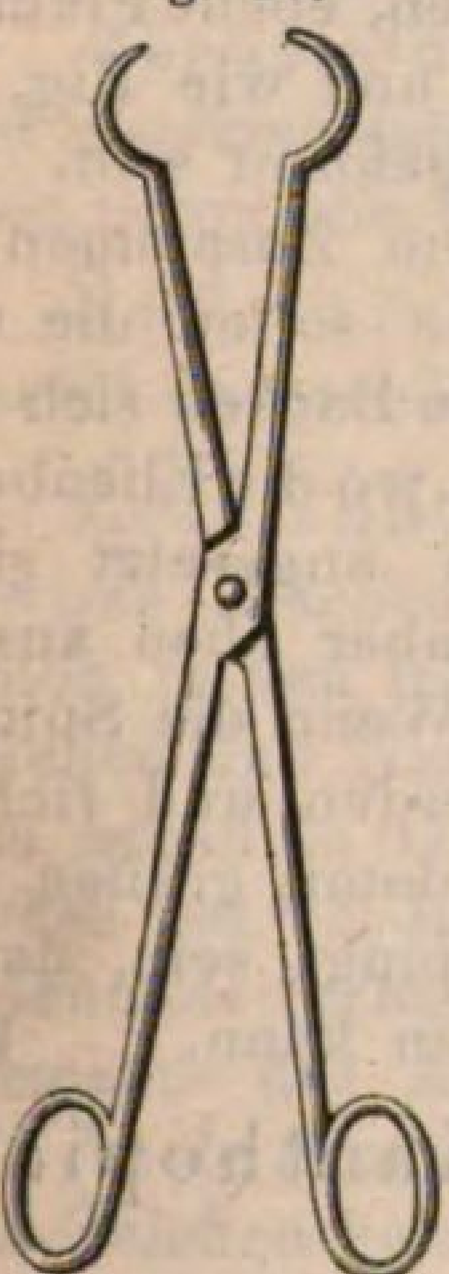


Fig. 41.

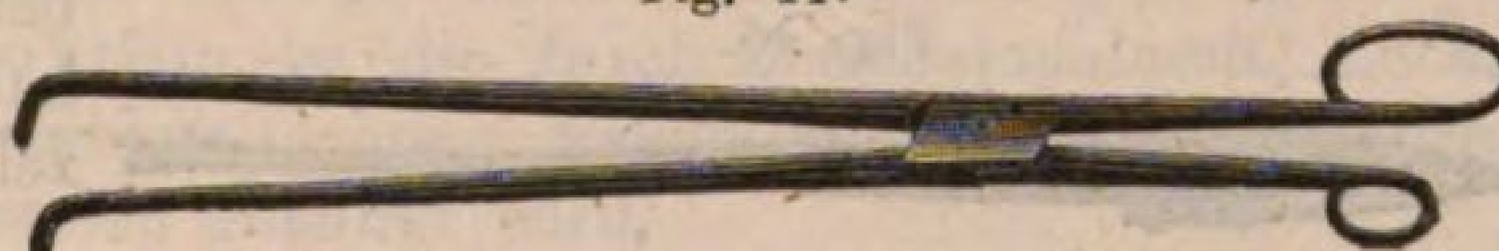


Fig. 42.



Schliessen den Tiegel umfassen. Versucht man schwere Thontiegel mit einer anderen Tiegelzange aus dem Feuer zu heben, so muss man die Hände über das Feuer bringen, was oft nicht auszuhalten ist, muss die Backen jedenfalls sehr fest zusammenpressen, wenn sie nicht abrutschen sollen, und sehr häufig wird der Tiegel abbrechen, wenn man nicht tief hineinfasst, was oft nicht angeht, wenn man den Inhalt nicht durch Eisen verunreinigen und die Zange verderben will. Sehr bequem zum Halten von kleinen Glasröhren und dergleichen sind Zangen, welche gerade runde Greifbacken haben, auf die man, wie Fig. 43 zeigt, Korkstöpsel steckt, welche an den einander zugewandten Stellen prismatisch ausgeschnitten sind und rechtwinklig darauf auf die Backen der Zange gesteckt werden.

Ueber die für den Gebrauch bei Löthrohrversuchen üblichen Zangen, s. Bd. IV, S. 946.

Um Korke durch Pressen weich zu machen, hat man ebenfalls Zangen und zwar von beistehender Form, Fig. 44, oder auch solche, wo ein ein-

Fig. 43.



Fig. 44.



armiger Hebel an einer Grundplatte befestigt ist und nachdem der

Kork zwischen beide dicht am Drehungspunkt gelegt worden, am freien Ende gefasst und mit Kraft niedergedrückt wird.

Um Gewichte auf die Wage zu legen, welche man mit den Fingern nicht berühren darf, bedient man sich der Gewichtszangen, sogenannter Pincetten. So einfach die Construction dieser kleinen Instrumente ist, so häufig findet man dieselben schlecht geformt. Die beiden an einem Ende verbundenen Backen müssen nämlich hier weich federn, übrigens sich nicht biegen, selbst bei ziemlich starkem Druck, weil sie sich sonst in der Mitte dicht aneinanderlegen, wodurch die Spitzen, welche genau schliessen sollen, auseinandergehen und feine Gewichte fallen lassen. Die Backen müssen mit einer hinreichend breiten Fläche verbunden sein, sonst lassen sich die Spitzen seitlich verschieben. Man macht sie gewöhnlich aus Messing, Neusilber ist aber seiner grösseren Härte halber vorzuziehen. Man versieht sie häufig mit Spitzen von Elfenbein, was wegen der Schonung der Gewichte wohl zu empfehlen ist. Diese Spitzen sollen, wo sie einander berühren, ebene Flächen haben und wie Fig. 45 zeigt, geformt sein. Bei festem Zusammendrücken sollen die metallenen Backen sich berühren, wo die Elfenbeinspitzen angesetzt sind, diese aber oben ausgehöhlt sein, damit die Spitze festgeschlossen bleibt. Wenn die Spitzen der Pincetten am Ende rechtwinklig umgebogen werden und richtig geformt sind, so lassen sich kleine Gewichte bequem damit greifen, die Backen müssen dann gegen die Spitze hin nicht verjüngt sein, damit man Gewichte mit Knöpfen bequem in dieselben fassen kann. *V.*

Fig. 45.

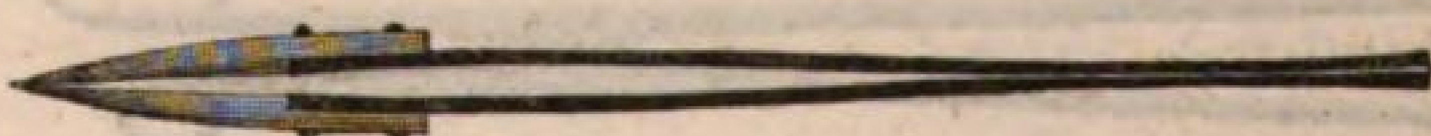


Fig. 46.



Zanthopicrin, Zanthopicrit, syn. **Xanthopicrit** (s. Bd. IX, S. 834).

Zapfenlagermetall, Legirungen hauptsächlich Kupfer, Zinn und Zink, zuweilen Antimon und auch etwas Blei enthaltend (s. unter Antimonlegirungen 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 79; und Bronze Bd. II, 2, S. 501 u. 502; dann unter Zinnlegirungen). Blauel empfiehlt 81,7 Kupfer, 15,2 Zinn, 1,5 Blei; eine andere Legirung enthielt: 5,5 Kupfer, 14,5 Zinn und 80,0 Zink; Becker [1]) giebt an: 5,6 Kupfer, 76,1 Zink, 17,3 Zinn; Winkler [2]) empfiehlt 2 Thle. Kupfer, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Nickel. *Fe.*

Zaspis, syn. **Dassipis** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 276).

Zaunrübe s. *Bryonia alba* u. *Br. dioica* (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 544).

Zaunwicke s. *Vicia dumetorum* (s. Bd. IX, S. 276).

Zeagonit, Abracit, Phillipsit zum Theil $(CaO, KO) SiO_3 + Al_2O_3 . SiO_3 + 4 HO$, nach F. v. Kobell's [3]) und Marignac's [4])

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 394. — [2]) Chem. Centralbl. 1862, S. 335. Die technischen Journale geben noch viele ähnliche Compositionen. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 105. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIV, p. 41.

Analysen. Das am Capo di bove bei Rom in Lava vorkommende und vom Gismondin verschiedene Mineral krystallisirt orthorhombisch, ähnlich dem Phillipsit und bildet kleine Krystalle, die Combination der Quer- und Längsflächen mit einer Pyramide, unregelmässige und kugelförmige Gruppen, ist farblos bis weiss, zum Theil bläulichweiss, durchsichtig bis halbdurchsichtig, glasartig glänzend, hat weissen Strich, die Härte = 5,0 und das specif. Gewicht = 2,213. Vor dem Löthrohre wird es weiss, zerfällt und schmilzt zu wasserhellem oder weisslichem blasenfreien Glase. In Salzsäure ist es löslich und giebt Kieselgallerte. *K.*

Zeasit wurde dunkler Feueropal aus Mexiko genannt, welcher grünes und rothes Farbenspiel zeigt.

Zechstein ist ein mehr oder weniger geschichteter thoniger Kalkstein der Kupferschiefergruppe.

Zechsteindolomit ist der über dem Zechstein vorkommende auch Rauhkalk oder Rauhwacke genannte Dolomit, häufig zellig und porös.

Zechsteinformation ist die durch Zechsteindolomit, Zechstein und Kupferschiefer gebildete Gruppe, welche auch Kupferschiefergruppe oder permische Formation genannt wird. *K.*

Zedoarin nennt Trommsdorff eine von ihm aus der Zittwerwurzel dargestellten nicht näher untersuchten Stoff.

Zeichen, chemische. Seit den ältesten Zeiten waren häufig gewisse Zeichen gebräuchlich, um bestimmte Körper zu bezeichnen. Schon in den frühesten Zeiten waren für die bekanntesten Metalle die Zeichen und Namen (s. unten) der Planeten in Anwendung; sie finden sich schon in Geber's Schriften, allgemeiner sind sie bei den Alchemisten des 13. Jahrhunderts, und wurden bis etwa zu Ende des vorigen Jahrhunderts häufig gebraucht. Weitere Zeichen waren für die vier Elemente des Aristoteles: △ Feuer, ▽ Wasser, 🜁 Luft, 🜃 Erde.

Viele Stoffe wurden von verschiedenen Chemikern mit verschiedenen Zeichen bezeichnet. Geoffroy wandte im Anfange des 18. Jahrhunderts z. B. folgende Zeichen an:

Säuren Salzs. Salpeters. Schwefels. Fixes Alkali Flüchtiges Alk.



Absorbirende Erden Phlogiston[1]) Essig Salz Weingeist



Hassenfratz und Adet schlugen 1787 Zeichen vor, indem sie für ähnliche Körper ähnliche Zeichen in Anwendung brachten z. B. für die Metalle Kreise, für die Alkalien und Erden Dreiecke mit den Anfangsbuchstaben des lateinischen Namens.

Sauerstoff Stickstoff Wasserstoff Kohlenstoff Schwefel Phosphor

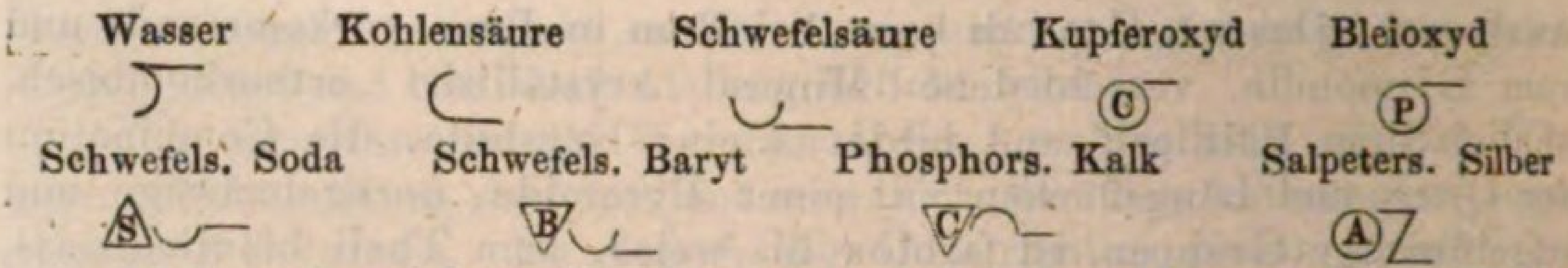


Kalkerde Baryt Soda Kupfer Blei Silber

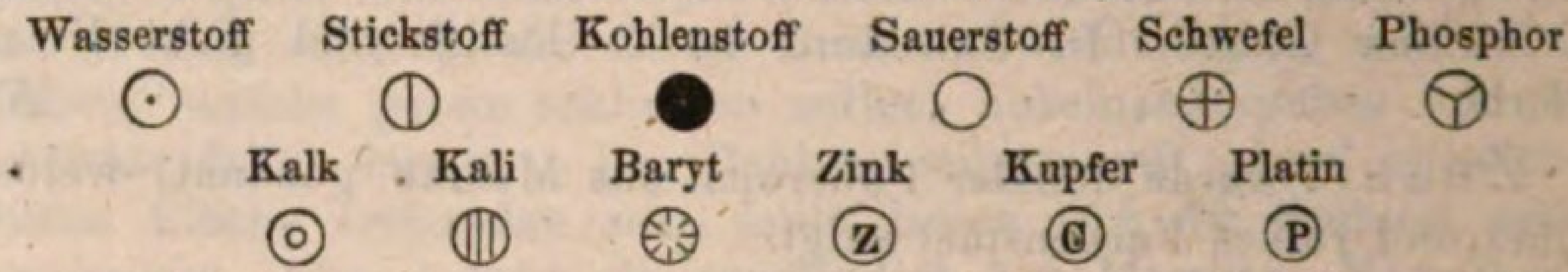


Diese Zeichen sollten nun zusammengesetzt die Zeichen der Verbindungen geben. Es entstanden also z. B. folgende Zeichen:

1) *Principe huileux, soufre principe* nach Geoffroy. Vergl. »Phlogiston« und »Schwefel.«



Dalton bezeichnet die Atome der einfachen Körper durch Kreise (um die angenommene sphärische Gestalt derselben auszudrücken), die durch besondere Merkmale unterschieden waren; so z. B. ist



Die Zusammenlegung der Atome gab dann auch die quantitative Zusammensetzung derselben an.

Die bis zum Anfang dieses Jahrhunderts am allgemeinsten im Gebrauch befindlichen in chemischen und besonders auch in pharmaceutischen Schriften gebräuchlichen Zeichen sind etwa folgende.

✢	*Acetum*, Essig.	♂	*Ferrum*, *Mars*, Eisen.
⁜	*Acetum destillatum*, destillirter Essig.	V	*Fixum*, feuerfest.
+	*Acidum*, Säure.	⊖🜍	*Hepar sulphuris*, Schwefelleber.
△	*Aër*, Luft.	🜃	*Lap. Lapis*, Stein.
⊕	*Aerugo*, Grünspan.	⚵	*Magnesia*, Bitterde.
🜢	*Aether*, Schwefeläther.	♁	*Magnesia nigra* seu *vitriariorum*, Braunstein.
O	*Alumen*, Alaun.	⊠	*Menstrum*, Auflösungsmittel.
⊕ 8	*Alcali*, Laugensalz.	☿	*Mercurius*, Quecksilber.
⊖~	*Ammoniak*, flüchtiges Laugensalz.	⦶	*Nitrum*, Salpeter.
♁	*Antimonium*, Spiessglanz.	°₀°	*Oleum aethereum*, ätherisches Oel.
▽	*Aqua*, Wasser.	🜍	*Phosphorus*, Phosphor.
▽F	*Aqua fortis*, Scheidewasser.	☽☉	*Platinum*, Platin.
▽P	*Aqua pluvialis*, Regenwasser.	♄	*Plumbum*, Blei.
🜨	*Arena*, Sand.	⩧	*Praecipitatum*, Niederschlag.
☽	*Argentum*, *Luna*, Silber.	🜲	*Regulus*, König.
o—o	*Arsenicum*, Arsenik.	⊖X ⊖X	*Sal ammoniacum*, Salmiak.
o═o	*Auripigmentum*, Operment.	⊖	*Sal medium*, Mittelsalz.
☉	*Aurum*, Gold, *Sol*.	⊖ ♀	*Sal Tartari*, Weinsteinsalz.
B🜨	*Balneum arenae*, Sandbad.	⁀	*Spiritus*, Geist.
B M	*Balneum Mariae*, Wasserbad.	▽V	*Spiritus Vini*, Weingeist.
B V	*Balneum vaporum*, Dampfbad.	VR	*Spiritus rectificatus*, rectificirter Weingeist.
♅	*Baryta*, Schwererde.	VRss	*Spiritus Vini rectificatissimus*, höchst rectificirter Weingeist.
♉	*Bismuthum*, Wismuth.	♃	*Stannum*, Zinn.
🜣	*Borax*, Borax.	♎	*Sublimare*, Sublimiren.
♆	*Calx*, Kalk.	🜍	*Sulphur*, Schwefel.
≈≈	*Camphora*, Kampher.	♀	*Caput mortuum*, Todtenkopf.
☋	*Carbo*, Kohle.	🜃	*Terra*, Erde.
♅	*Cineres clavellati*, Pottasche.	🜕	*Terra foliata*, Blättererde.
♅	*Cinis*, Asche.	Ж	*Vitriolum*, Vitriol.
ȝ-ȝ	*Cinnabaris*, Zinnober.	A	*Vitrum*, Glas.
XII ⊕	*Crystalli*, Krystalle.	♁	*Volatile*, flüchtig.
♀	*Cuprum*, *Venus*, Kupfer.		*Zincum*, Zink.

Berzelius brachte zuerst die Bezeichnung der Elemente durch den Anfangsbuchstaben ihres lateinischen Namens auf, sowie die Bezeichnung der zusammengesetzten Körper durch Zusammenstellung der betreffenden Zeichen der Elemente, in der Weise wie sie jetzt allgemein im Gebrauch ist, und wie sie in diesem Werke überall angewendet ist.

Mit diesen chemischen Zeichen drücken wir die einfachen und zusammengesetzten Körper aus, welche Elemente die letzteren enthalten, in welchen Quantitäten, und wie wir uns dieselben gruppirt denken, und so entstehen dann die empirischen und rationellen chemischen Formeln (vergl. d. Art. Atomgewichte, Tabelle, Bd. II, 1, S. 515 2. Aufl.; Formeln, chemische, Bd. III, S. 174, Typentheorie, Bd. VIII, S. 674). Diese Bezeichnungsweise hat alle früheren als viel unvollständiger ganz ausser Anwendung und gänzlich in Vergessenheit gebracht. *Fe.*

Zeichendinte nennt man gewöhnlich die Dinte zum Zeichnen der Wäsche, meistens Silberlösung (s. unter Dinte 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 475 und unter Silber Bd. VII, S. 171 u. 401); nach Kindt wird in Ostindien dazu der Saft der ostindischen Elephantenläuse (s. d. A. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 763) benutzt.

Zeichenschiefer, Zeichnenschiefer, schwarze Kreide, *Schiste graphique*, *Black Chalk*, durch Kohlenstoff schwarz gefärbter, mehr oder weniger fester bis erdiger Schieferthon und Thonschiefer. *K.*

Zeilanit s. Spinell, schwarzer, oder Pleonast.

Zeilithoïd, syn. Getreidestein oder Bierstein (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1096).

Zeiodelit. So wird ein Gemenge von Schwefel und Glaspulver bezeichnet, welches man erhält, indem in 20 Thln. geschmolzenem Schwefel etwa 24 Thle. feines Glaspulver eingerührt werden. Die Masse ist nach dem Erkalten graugelblich, von etwa 2,05 specif. Gewicht, sie soll Glas ritzen und bei 135° C. schmelzen, widersteht der Einwirkung von Säuren. Rabe[1]) schmilzt 1 Thl. Schwefel bei etwa 140° C. und rührt fast 2 Thle. trockene Infusorienerde hinein.

Der Zeiodelit kann als Kitt für Stein, Metall u. dgl. benutzt werden, sowie zur Darstellung von Abgüssen statt Gyps oder Schwefel; ferner als Material für Buchdruckerlettern für Stereotypplatten, überhaupt zu Platten, zu Statuen und Reliefs, für Schleifsteine, selbst als Ersatz für Blei bei Construction von Bleikammern. Durch Zusatz von Farbstoffen lässt er sich beliebig färben (A. Vogel[2]). *Fe.*

Zeïn. Ein stickstoffhaltender Bestandtheil des Maismehls (von *Zea Mays*). Gorham[3]) hatte angegeben, dass beim Auswaschen von Maismehl mit Wasser, eine dem Weizenkleber ähnliche Masse zurückbleibe, er nannte diese Zeïn, sie ist nach ihm gelb weich zähe, löslich in Alkohol, zum Theil auch in Aether und in Terpentinöl; in Säuren und Alkalien ist sie wenig löslich; er meint sie sei stickstofffrei. Nach Bizio besteht dieses Zeïn aus 43,4 Gliadin, 36,5 Zymom und 20,0 fettem Oel.

Stepf[4]) erhielt beim Auswaschen von Maismehl mit Wasser keine dem Weizenkleber ähnliche Masse; durch Ausziehen des Mehls mit

[1]) Polyt. Centralbl. 1864, S. 352. — [2]) Buchn. N. Repert. Bd. XII, S. 294. — [3]) Berzelius' Jahresber. Bd. II, S. 124. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 88; Chem. Centralbl. 1859, S. 626.

Wasser bekam er eine dem Gorham'schen Zeïn ganz ähnliche Substanz, welche von Zucker und Fett befreit 15,6 Proc. Stickstoff enthielt, es verhält sich wie ein Gemenge von Pflanzenleim mit Pflanzencaseïn. *Fe.*

Zeitlose s. *Colchicum autumnale* (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 152).

Zellen, thierische, künstliche. Ascherson[1]) hat beobachtet, dass sobald Albumin mit einem flüssigen Fett in Berührung tritt, jedesmal eine Gerinnung des Eiweisses in Form einer Membran erfolgt, welche sich um den Fetttropfen legt und eine Art Zelle bildet, welche mit der wahren Zelle auch das gemein hat, dass sie ihr Contentum durch Osmose umändern kann. Diese Beobachtung ist insofern wichtig, als sie die Entstehung der Elementarkörnchen erklären kann. Fett und Albuminate werden dem Thierorganismus beständig durch die Nahrungsmittel zugeführt und sind in allen thierischen Flüssigkeiten enthalten, und bei der Art, wie das Fett immer nur durch die feinsten Poren thierischer Membranen, aus der Darmhöhle in die Gefässe, aus den Gefäsen in das Parenchym gelangt, müssen die feinsten Tröpfchen desselben sogleich von Hüllen umgeben werden, und können nur durch besonderen Zufall zu grösseren Tropfen zusammenfliessen, wie sie sich zuweilen im Chylus, der Milch und dem Eiter finden. Wahre thierische Zellen sind aber diese Gebilde nicht, denn es fehlen ihnen alle wesentlichen Charaktere derselben: das selbständige Leben, die Entwickelungsfähigkeit, die Fähigkeit zu wachsen.

Vor Kurzem will van Deen[2]) gefunden haben, dass bei der Einwirkung des constanten Stromes auf eine filtrirte Hühnereiweisslösung organisirte Elementargebilde entstehen, welche in jeder Hinsicht den cytoïden Körperchen (Schleimkörperchen, Chylus- Lymph- oder farblose Blutkörperchen) glichen; da sie aber nur bei sehr starker Vergrösserung so erschienen, während sie bei nicht starker einfach als Körnchen sich darstellten, so ist so viel gewiss, dass es cytoïde Körperchen nicht waren. Van Deen hat keinen weiteren Versuch gemacht, an seiner eigenen Beobachtung Kritik zu üben, d. h. nach den Regeln wissenschaftlicher Kritik die Sache weiter zu verfolgen, und so können wir einfach nur constatiren, dass eine Bildung organisirter der Entwickelung fähiger Formelemente auf dem von van Deen eingeschlagenen Wege von vornherein sehr unwahrscheinlich ist. Auch durch die Einwirkung des Stromes auf eine Leimlösung sah van Deen zahlreiche Zellen, welche Kerne enthielten, entstehen, und glaubte die Entstehung dieser Zellen dem Strome zuschreiben zu müssen; wahrscheinlich aber waren diese „morphologischen Elemente“ dieselben, die er in einer Leimlösung beim blossen Stehen an der Luft ohne Strom sich bilden sah, und die er als Infusorien beschreibt. *G.-B.*

Zellenapparat, syn. Trogapparat (s. Bd. VIII, S. 1032).

Zellenkalk, syn. Rauhkalk.

Zellenquarz, zelliger oder zerfressener, löcheriger Quarz.

[1]) Ascherson, Müller's Arch. f. Anat. u. Physiol. 1840, S. 49.
[2]) Van Deen, Holländ. Beiträge Bd. III, Heft 2, S. 224.

Zellensäure, syn. **Cellulinsäure** (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 856).

Zellensubstanz s. **Zellsubstanz**.

Zellgewebe, thierisches, Bindegewebe [1]). Die einzelnen Formen des Bindegewebes zeigen je nach der Art, dem Alter, der Function und je nach der Thierclasse ausserordentliche Verschiedenheit des morphologischen und chemischen Verhaltens.

Als morphologische Elemente des Bindegewebes sind die sogenannte Grundsubstanz, die eingestreuten Zellengebilde und die elastischen Fasern zu betrachten. Diese drei Substanzen sind chemisch different, doch ist man weit davon entfernt, die chemische Natur derselben genau zu kennen. Der Hauptbestandtheil des streifigen Bindegewebes ist Collagen, ausserdem enthält dasselbe aus einer nicht leimgebenden Substanz bestehende Formelemente (Bindegewebszellen, Spiral- Kern- elastische Fasern) anderweitige accessorische Einlagerungen, ein in Wasser unlösliches Albuminat, welches aus Sehnen durch Kalkwasser extrahirt werden kann, Mineralstoffe und Fett.

Das wichtigste chemische Merkmal des streifigen Bindegewebes der Wirbelthiere ist seine allmälige Löslichkeit (d. h. seiner Grundsubstanz) in kochendem Wasser, welches dann Glutin enthält. Ausser den Bindegewebszellen, den Spiral- Kern- und elastischen Fasern so wie etwaigen fremden Einlagerungen bleibt nach Zellinsky auch ein Theil der Grundsubstanz ungelöst, was aber weiterer Bestätigung bedarf. Wird Bindegewebe in kochendes Wasser gebracht, so schrumpft es anfangs etwas zusammen, quillt aber bald gallertig auf und löst sich bei fortgesetztem Kochen unter Zurücklassung der genannten Elemente.

Durch Quecksilberchlorid, Alaun, basisch-schwefelsaures Eisenoxyd und Gerbsäure wird es verändert, contrahirt und verliert seine Fäulnissfähigkeit. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es noch weit schneller in Glutin verwandelt, als beim Kochen mit reinem Wasser. In concentrirter Essigsäure quillt es gallertig auf, so dass es unter dem Mikroskop undurchsichtig wird, allein es wird dadurch nicht aufgelöst; denn wäscht man das Präparat mit Wasser aus, oder neutralisirt die Säure mit Ammoniak, so treten die Fasern in ihrer früheren Form wieder hervor. Da die Bindegewebsfasern durch Essigsäure unsichtbar werden, die elastischen Fasern aber nicht, so bedient man sich dieses Reagens, um die Gegenwart elastischer Fasern unter dem Mikroskop zu constatiren.

Kaustische Alkalien wirken ähnlich wie die Säuren, bewirken aber bei längerer Einwirkung schon in der Kälte wahre Lösung. Behandelt man sorgfältig gereinigte Sehnen mit kaltem destillirten Wasser und presst aus, so erhält man eine neutral reagirende gelblich gefärbte Flüssigkeit, die eine geringe Menge gewöhnlichen Albumins, ausserdem aber Alkali-Albuminat enthält.

Aus Sehnen, die vorher von allen in Wasser löslichen Stoffen möglichst befreit sind, nimmt Kalkwasser ein eigenthümliches Albuminat auf; die Lösung desselben in Kalkwasser giebt mit verdünnter Salz-

[1]) Literatur: Schlossberger, vgl. Thierchemie 1856, S. 105 bis 225. — Rollet, Sitzungsber. d. Wiener Akad. Math. naturw. Classe Bd. XXXIX, S. 308.

Salpeter- und Essigsäure einen weissen flockigen im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslichen Niederschlag. Die durch die genannten Säuren erzeugten Niederschläge lösen sich in concentrirter kochender Salpetersäure mit gelber Farbe auf; in der salpetersauren erkalteten Lösung bewirkt Ammoniak eine tief orangegelbe Färbung. In concentrirter kochender Salzsäure lösen sie sich ebenfalls, und die Lösung färbt sich beim Stehen an der Luft allmälig violett. Mit Zucker und Schwefelsäure färbt sich die Substanz an der Luft allmälig roth, dann purpur- bis dunkelviolett. Die durch Fällung mit Salzsäure aus der Kalkwasserlösung gewonnene Substanz mit Wasser sorgfältig ausgewaschen, ist aschenfrei, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Auf dem Platinblech verbrennt sie mit dem bekannten Geruch der Albuminate. In der salzsauren Lösung der Substanz aber erzeugt Ferrocyankalium keine Fällung.

Behandelt man die gereinigte Substanz mit concentrirter Essigsäure, so wird sie etwas durchscheinend, bei grossem Ueberschuss der Säure erfolgt feine Vertheilung; kocht man, so ballt sich das Ungelöste zu grösseren Flocken zusammen. Das klare Filtrat giebt mit Ferrocyankalium schwache Trübung. In Kali, Natron, Ammoniak und in Barytwasser ist das durch Kalkwasser aus den Sehnen ausgezogene Albuminat leicht löslich. Wenn man die hinlänglich gereinigte Substanz in Wasser aufschwemmt und mit einem in Kali getauchten Glasstabe umrührt, so löst sich sogleich ein beträchtlicher Theil der Substanz auf. Wiederholt man nach einiger Zeit den Zusatz von Kali und fährt damit so lange fort, bis nur noch ein kleiner Theil ungelöst ist, so erhält man durch Filtration eine vollkommen neutral reagirende Flüssigkeit, aus welcher Essigsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Salpetersäure die unveränderte Substanz fällen. Weingeist erzeugt einen Niederschlag, der in Wasser löslich ist, Gerbsäure eine geringe Trübung, Sublimatlösung bewirkt keine Fällung. Demnach zeigt dieser Körper in seinem Verhalten gegen Reagentien Abweichung von allen bisher bekannten Albuminaten. Ein näheres Studium dieses von Rollet aufgefundenen Körpers wäre wünschenswerth.

Die Zusammensetzung der reinen Grundsubstanz ist unbekannt, da bisher Mittel zu ihrer völligen Reinigung fehlen. Wenn daher das durch Wasser, Alkohol und Aether gereinigte Bindegewebe bei der Elementaranalyse Zahlen giebt, welche mit den aus Glutin erhaltenen übereinstimmen, so kann dieses Ergebniss nach den Versuchen von Rollet nur so viel beweisen, dass die Zusammensetzung der verschiedenen Elemente des Bindegewebes eine jener des Glutins so ähnliche ist, dass dadurch das Gesammtresultat nicht wesentlich alterirt wird, oder dass die Hauptmasse des Bindegewebes: die leimgebende Grundsubstanz, dem Glutin wirklich isomer ist, und die Gemengtheile von abweichender Zusammensetzung so sehr zurücktreten, dass sie auf das Resultat der Analyse keinen merkbaren Einfluss äussern.

Nach den Untersuchungen von Virchow, v. Wittich und His bilden die geformten durch hohle Ausläufer unter sich anastomosirenden Zellen der Bindegewebssubstanz ein grosses zusammenhängendes Höhlen- oder besser Röhrensystem, mit einer eigenthümlichen Flüssigkeit gefüllt. Lässt man in Sehnen Indigochromogen durch Capillarität aufsteigen, so findet man an den hernach getrockneten und mit Essigsäure aufgequollenen Präparaten in den mit dem Längsdurchmesser der Seh-

nen parallel laufenden Bindegewebszellen feinkörnige blaue Niederschläge, die ein zierliches Netzwerk bilden.

Verschieden von dem streifigen Bindegewebe verhält sich das ebenfalls zum Bindegewebe gehörende Gewebe der Hornhaut. Die Leimlösung aus derselben verhält sich nicht wie eine Glutinlösung, sondern ähnlich wie eine Chondrinlösung. Dieselbe ist opalisirend, von schwach alkalischer Reaction, besitzt bedeutende Klebkraft und verhält sich gegen Reagentien wie folgt: Alkohol bewirkt in der concentrirten Lösung einen in Wasser löslichen Niederschlag, Essigsäure *in minimo* fällt weisse Flocken, die beim Stehen oder Erwärmen zu hellen Tropfen zusammentreten und im Ueberschuss der Säure sowie in Salzlösungen leicht löslich sind. Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure erzeugen ebenfalls im Ueberschuss der Säure leicht lösliche Niederschläge. Die Präcipitate durch Alaun, Bleizucker, Eisenvitriol, Kupfervitriol lösen sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder auf, nicht so die mit Quecksilberchlorid, Gerbsäure, Platinchlorid. Bleiessig und Alkalien geben keine Fällung. Behandelt man die Hornhaut mit Essigsäure, so wird sie anfangs durchsichtig, später unter Quellung gallertig, aber auch bei sehr langem Maceriren damit löst sich die Grundsubstanz nicht auf, wohl aber bewirken bei längerer Maceration Mineralsäuren vollständige Lösung. Verdünnte Mineralsäuren besitzen dieses Vermögen nicht, hat man aber Hornhaut längere Zeit mit verdünnten Mineralsäuren macerirt, so löst dann kochendes Wasser die Grundsubstanz in kürzester Frist auf. Diese Lösungen werden durch Ferridcyankalium gefällt, was bei dem allein durch Wasser gewonnenen Hornhautleim nicht der Fall ist. Die Hornhautzellen enthalten im Wesentlichen Albuminate. Wenn man die Hornhaut ihres Epithels beraubt, so zieht Essigsäure kaum eine Spur eines Albuminates aus. Die Mineralbestandtheile der Hornhaut bestehen vorzugsweise aus Alkalisalzen; die Asche reagirt alkalisch und braust mit Säuren; ebenso auch die Asche des Hornhautleims und der von ihm getrennten Zellen.

Verschieden von dem gewöhnlichen Bindegewebe verhalten sich ferner das embryonale Bindegewebe (auch das der Hornhaut) und das homogene Bindegewebe vieler Avertebraten.

Embryonale Bindegewebe geben keinen Leim; das durch Kochen mit Wasser aus solchen Geweben erhaltene Extract verhält sich in seinen Reactionen dem Schleimstoff und dem Pyïn ähnlich; daher auch der Name Schleimgewebe für embryonales Bindegewebe. In diesen Geweben ist statt der leimgebenden Grundmasse eine gallertige oft halbflüssige oft ganz durchsichtige Substanz enthalten, die bald aus einem albuminatähnlichen Körper besteht, bald wieder ganz eigenthümlich ist. Zuweilen enthält sie Schleimstoff, zuweilen Körper von abweichenden Reactionen. Hierher gehören zum Theil die Colloïdmasse und die Gallertmasse des sogenannten elektrischen Schwanzorgans von *Raja oxyrhynchus*. Das Gallertgewebe der Medusen enthält weder Collagen noch Schleimstoff, noch ein wirkliches Albuminat.

Ueber die chemische Entwickelung des Bindegewebes von Drummond gemachte Angaben sind nur mit Vorsicht aufzunehmen. Nach ihm ist die Grundmasse, in der die ursprünglichen Bildungskugeln liegen Albumin, auch die Körnchen die in der Nähe der letzteren abgelagert sind, bestehen aus einem Albuminat (nach Drummond aus Faserstoff??), weil Essigsäure, Weinsäure, Salzsäure sie zuerst aufquel-

len machen, dann vollständig lösen, Jod und Chromsäure sie gelb, Millon's Reagens sie dagegen roth färbt. Kocht man die ganze Masse des Blastems, so findet sich im Filtrat keine Spur von Leim. Auch die ersten Bindegewebsfasern sollen noch aus Albumin bestehen und erst mit ihrer Weiterentwickelung allmälig ihren chemischen Charakter ändern und Leim liefern.

Quantitative Analysen des Bindegewebes sind nur von der Cornea und von der Lederhaut angestellt. His fand in 100 Thln. Hornhaut: Wasser 75,88, feste Stoffe 24,12; in Wasser unlösliche Formelemente 2,84, leimgebende Substanz 20,38, in Wasser lösliche Salze 0,84, unlösliche Salze 0,11. — Wienholt in 100 Thln. Lederhaut: Wasser 57,50, feste Stoffe 42,50, in Wasser unlösliche Formelemente 32,53, Albumin 1,54, Alkoholextract 0,83, Wasserextract 7,60.

Grosse und zahlreiche Veränderungen können die Bindegewebe dadurch erleiden, dass bald in ihre Grundsubstanz, bald in ihre Zellen, zuweilen selbst in beiden, Materien eingelagert werden, die nicht wesentlich zum Begriff des Bindegewebes gehören, und daher hier nur kurz erwähnt werden sollen; es gehören hierher: Einlagerungen von Fettzellen (Fettzellgewebe), Einlagerungen von Knochensalzen (Bindegewebsknochen, Schuppen gewisser Fische, Schildpatt, Geweihe), Einlagerungen von Pigmenten, Ein- und Auflagerungen von kohlensauren Erden und Kieselerde (Kalknadeln der Coralliden, Panzer der Infusorien, Muschelschalen etc.).

Eine nähere Erwähnung verdienen die Einlagerungen von Fettzellen: das Fettzellgewebe. Die Thierfette kommen fast überall, wo sie selbständig und unverseift auftreten, in Zellen eingeschlossen vor, und zwar theils in besonderen Zellen, die dem Bindegewebe nur beigeordnet sind, theils in Zellen, welche nichts anderes sind, als mit Fett erfüllte etwas umgewandelte Bindegewebskörperchen. Der Inhalt der Fettzellen besteht nie ausschliesslich aus Fett, doch ist es der vorherrschende Bestandtheil desselben.

Chevreul fand im Schweinefettzellgewebe eine ekelhaft schmeckende und riechende Materie, und Chlornatrium nebst anderen Salzen. Nicht selten beobachtet man Krystalle in den Fettzellen, und zwar um so häufiger, je reicher das darin eingeschlossene Fett an festen Fetten ist, und je niedriger die Temperatur. Die Krystalle bilden wandständige oder centrale Drusen, zuweilen erfüllen sie den ganzen Zellenraum. Durch ihre Unlöslichkeit in Wasser und in Säuren, durch ihre Löslichkeit in Aether geben sie sich als Fett zu erkennen. Aether oder heisser Alkohol entzieht den Fettzellen das Fett und hinterlässt ihre Hülle. Durch Essigsäure, Mineralsäuren, Kali wird häufig ein tropfenweises Austreten des Fettes bewirkt, ohne dass die Membran verschwindet; zuweilen löst sich dieselbe allmälig auch auf, in anderen Fällen widersteht sie hartnäckig.

Mulder und Donders glauben bei den Fettzellen des Schweines und Schafes zweierlei Hüllen annehmen zu dürfen, von denen die äussere in Kali löslich sei und die Zellen untereinander verbinde, während die innere sogar 80procentiger erhitzter Kalilauge und kochender Essigsäure widerstehe. Von freien Fetttropfen unterscheiden sich die Fettzellen dadurch, dass erstere meist am selben Objecte in sehr verschiedener Grösse auftreten, häufig zusammenfliessen, mehr Scheiben

als Kugeln darstellen, und hellere Contouren zeigen. Bei Behandlung mit Aether verschwinden erstere ganz, während die Fettzellen ihre Hülle hinterlassen. *G.-B.*

Zellkies, syn. Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340).

Zellsubstanz vegetabilische, syn. Pflanzenzellsubstanz (s. Bd. VI, S. 168).

Zeltchen, *Rotulae, Tablettes,* s. unter Tabulae Bd. VIII, S. 465.

Zeolith, syn. Natrolith.

Zeolith, dichter, wurde der dichte Natrolith, zum Theil auch dichter und mit Quarz verwachsener Stilbit genannt. *K.*

Zeolith, halbkugliger, syn. Botryolith.

Zeolith, körniger, krystallinisch-körnig abgesonderter Stilbit. *K.*

Zeolith, prismatischer, syn. Natrolith.

Zeolith, rother, syn. Aedelforsit.

Zeolith, schwarzer, syn. Gadolinit.

Zeolith von Hälleflinta, syn. Apophyllit.

Zeolith, vulcanischer, syn. Perlstein (s. unter Pechstein Bd. VI, S. 109).

Zeolithe werden im Allgemeinen die wasserhaltigen Doppelsilicate der Thonerde mit verschiedenen Basen, wie Kali, Natron, Kalk, Baryt und Strontian genannt, auch solche ohne Thonerde, weil sie vor dem Löthrohre meist leicht und zum Theil mit Aufblähen schmelzen. *K.*

Zeolitherde ist erdiger Natrolith. *K.*

Zeotinsalze, syn. Natronsalpeter.

Zererin syn. Allanit.

Zerfallen wird die Zersetzung einer chemischen Verbindung, überhaupt die Trennung in nähere Bestandtheile genannt. Häufig bezeichnet man mit diesem Ausdruck das Zerfallen (*Dilapsio*) von Krystallen, welches die Folge des Verlustes an Krystallwasser ist, so zerfallen die Krystalle von wasserhaltendem kohlensauren Natron, schwefelsaurem Natron u. s. w. an der Luft durch Verwitterung; es bildet sich zerfallenes kohlensaures oder schwefelsaures Natron *Natr. carb. dilapsum, Natr. sulphuricum dilapsum.*

Zerfliessen, Zerfliessliche Körper (s. Deliquesciren und deliquescirende Körper 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 387).

Zerknistern, syn. Verknistern oder Abknistern (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 14).

Zerlassen wird häufig das Schmelzen von solchen Körpern

genannt, deren Schmelzpunkt nicht hoch liegt, wie bei den Fetten u. dergl.

Zerlegen, syn. **Zersetzen**.

Zerrennschmiede s. unter **Eisen, kohlenstoffhaltendes, Gewinnung** (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1054, 1056 u. folgende).

Zersetzen, Zersetzungsproducte s. unter **Verwandtschaft** d. Bd. S. 232 u. folgde.

Zersetzungstafeln, syn. **Verwandtschaftstafeln** s. unter **Verwandtschaft** d. Bd. S. 244.

Zerumbetwurzel. Unter diesem Namen scheinen zwei verschiedene Wurzeln vorzukommen, die eine auch Blockzittwer, gelber Zittwer oder Cassumunarwurzel genannt, kommt von *Zingiber Cassumunar* Roxb., einer auf Coromandel und in Java heimischen Scitaminee. Sie bildet dreiseitige oder scheibenförmige Knollenstücke, die aussen grau, innen gelb sind, camphorartig riechen und bitterlich aromatisch schmecken. Die andere Wurzel, gleichfalls Blockzittwer, sonst auch wilder Ingber genannt, stammt von *Zingiber Zerumbet* Roxb. und kommt aus Calcutta und Java. Sie bildet fast weisse schwammige Scheiben, aus deren Schnittfläche bräunliche Fasern hervorstehen. Der Geruch ist angenehm gewürzhaft, der Geschmack bitter.

Nach Lucae [1]) enthält die Zerumbetwurzel (es ist nicht gewiss, welche von den beiden genannten Wurzeln eigentlich gemeint ist) ätherisches Oel von camphorartigem Geruch, bittern und seifenartigen Extractivstoff, bitteres Harz, Gummi u. s. w. *Wp.*

Zeugdruck *Impression des tissus, calico-printing* ist die Kunst, auf Geweben gefärbte Muster durch Auftragen von Farben hervorzubringen, die wenigstens gegen Auswaschen mit Wasser solid sind. Man nennt die Zeugdruckerei zuweilen auch topisches Färben, wodurch angedeutet werden soll, dass die Befestigung der Farben ganz in ähnlicher Weise wie in der Färberei, wenn auch nur auf einzelnen Stellen, vor sich geht; wir werden jedoch sehen, dass es Druckmethoden giebt, die von den Mitteln der Färberei ganz und gar abweichen. Ursprünglich waren es nur Baumwollstoffe die bedruckt wurden („Kattundruckerei" *Impression sur cotton*), gegenwärtig wird sehr viel auf Wolle, ziemlich häufig auf Seide und einiges auch auf Leinwand gedruckt. Nicht nur Gewebe werden durch Druck mit gefärbten Mustern versehen, sondern auch die Kette derselben, ehe der Einschlag gegeben ist („Zetteldruck") namentlich bei Seide und einigen Baumwollartikeln. Es schliesst sich der Aehnlichkeit der Methoden wegen an den Zeugdruck auch der Lederdruck. Verschieden davon aber sind Tapetendruck, Wachstücherdruck, die mit Typendruck, Kupferdruck, Steindruck das Gemeinschaftliche haben, dass die Farben nur durch Klebmittel, wie Stärkekleister, Leimlösung eingedickte Oelfirnisse u. s. w. befestigt werden und durch das Trockenwerden derselben haften.

[1]) Berlin. Jahrb. 1798 Bd. IV, S. 214.

Die Kunst der Erzeugung fertiger Muster auf Stoffen ist eine sehr alte [1]). Sowohl hinsichtlich der mechanischen Hülfsmittel als der Wahl der Befestigungsart der Farben ist indessen in neueren Zeiten aus dem Zeugdruck etwas ganz anderes geworden, als was er in frühester Zeit war. Alle Ueberlieferungen aus dem Alterthum lassen erkennen, dass das Auftragen der Farben mit Pinseln zuweilen mit Hülfe durchstochener Patronen geschah, und dass vielfach Körperfarben mit Klebmitteln verdickt angewandt wurden.

Die Griechen scheinen durch die Feldzüge Alexanders mit bedruckten Baumwollstoffen bekannt geworden zu sein; Herodot meldet, dass ein Volksstamm am Kaspischen Meere mittelst Färbung in einer Brühe, worin Pflanzenblätter eingeweicht waren, Thierfiguren auf Zeugen hervorbrachte, die sehr haltbar waren (Indigo?). Von vorgeschrittenen Kenntnissen der Aegypter in der Kunst des topischen Färbens zeugt ein Bericht von Plinius, der sagt, man trage nicht sofort Farben auf die Tücher auf, sondern andere Substanzen und tränke die Stoffe dann in Farbenbrühen, aus welchen sie merkwürdiger Weise mit mehrererlei Farben versehen, herausgezogen würden. Dies verriethe die Bekanntschaft mit der Wirkung verschiedener Beizen auf einen Farbstoff.

Bei den Römern galten bunte Zeuge als ein so starker Luxus, dass die Kaiser solche ihren Gemahlinnen als zu kostbar versagten. In Indien, China, Persien, hat sich die Kunst bunte Stoffe zu erzeugen von frühesten Zeiten bis heute erhalten, ohne dass jedoch namhafte Fortschritte darin bemerkbar wären. Die Mexicaner kannten schon vor dem 9. Jahrhundert ebenfalls Verfahrensarten buntfarbige Muster hervorzubringen, wie die von Ferdinand Cortez an Carl V. gesandten Stoffe beweisen.

In Frankreich zeigen sich deutliche Spuren geordneten Zustandes der Färberei aus dem 17. Jahrhundert, es war von Colbert den Färbern gewerbliche Organisation gegeben worden, ein Mitglied der Akademie war besoldet, um Versuche und Verbesserungen zu machen, die durch die Akademie den Färbern mitgetheilt wurden. Daher so viele Thätigkeit für Schaffung von Handbüchern und Anweisungen von Dufay, Hellot, Macquer bis zu Berthollet.

Das Tragen bedruckter Stoffe war lange verboten, das Verbot fiel erst 1759. Erst nach dieser Zeit drang der Zeugdruck auf französischen Boden ein, während 1746 schon in Mühlhausen, damals noch deutsche Reichsstadt, die Kattundruckerei betrieben wurde. Diese Stadt nebst Umgebung, Rouen, Paris sind gegenwärtig in Frankreich die Hauptplätze für Zeugdruck.

In England soll nach J. Thomson die erste Druckfabrik von einem französischen Flüchtling ums Jahr 1690 zu Richmond bei London gegründet worden sein, während Anderson von einem auf fabrikmässigem Betrieb schliessen lassenden Zustand dieser Industrie aus dem Jahre 1676 berichtet. Erst ein volles Jahrhundert später wurde in Glasgow 1771 die erste Druckerei errichet; in Manchester war eine solche um wenige Jahre früher von einem Franzosen Borel gegründet

[1]) Ausführliches über die Geschichte s. in Dr. W. H. v. Kurrer Geschichte der Zeugdruckerei. Nürnberg 1840.

worden. Lancashire und zwar die nächste Umgebung von Manchester und Glasgow in Schottland sind gegenwärtig die Hauptplätze des Grossbrittanischen Zeugdrucks.

In Deutschland ist die Kattundruckerei im 17. Jahrhundert und zwar zuerst in Augsburg betrieben worden; fabrikmässiger Betrieb tritt dort erst 1720 auf und im Jahre 1759 entstand daselbst das grosse und musterhafte Geschäft von J. H. Schüle. In Sachsen fällt die Gründung der ersten Druckerei in das Jahr 1740 und zwar befand sich diese in Zschoppau, fast gleichzeitig (1742) begann man mit Zeugdruck in Berlin. Böhmische Adelige führten die Fabrikation bedruckter Stoffe um das Jahr 1763 und 1764 in Bürgstein und Josephsthal ein, nur wenige Jahre früher fällt die erste Gründung von Kattundruckereien im Erzherzogthum Oesterreich. Berlin, Sachsen, Augsburg, Grossherzogthum Baden, Elberfeld, Schlesien, Böhmen, Voralberg, die Umgebung von Wien sind gegenwärtig die hauptsächlichsten Plätze für Zeugdruck in Deutschland, viele Fabriken liegen einzeln zerstreut über fast alle Provinzen.

Die Schweiz weist schon ziemlich früh Druckereien auf, die erste wurde 1730 in Basel gegründet, von da zog sich diese Industrie in den Canton Neuenburg, die Umgebung von Biel, nach Arau, Lenzburg, Zürich. Alle diese Fabriken, die zu Ende des vorigen Jahrhunderts und bis gegen das Jahr 1840 in grosser Blüthe und sehr verbreitetem Rufe standen, sind nun eingestellt. Erheblich wird noch gegenwärtig Zeugdruck betrieben in dem Canton Thurgau, am Zürichersee, im Canton Glarus und minder bedeutend im Canton St. Gallen.

Belgien hat mehrere Kattundruckereien in Brüssel, Allost und Gent, auch in Holland (Harlem) befinden sich einige. Namhafte Zeugdruckereien finden sich in Norditalien in und bei Intra am Langensee, ferner in der Umgegend von Neapel. Spaniens hauptsächlichste Druckereien finden sich in Catalonien. Russland hat seine hervorragenden Druckereien in Moskau, Zarewa und Petersburg.

Es liegt in der Natur der Sache, dass die Hülfsmittel für den Zeugdruck zweien ganz verschiedenen Gebieten zu entlehnen sind, dass man zu scheiden hat in mechanische und chemische Operationen. Von beiden kann hier nur Grundzügliches gegeben werden, da jedes Eingehen in Einzelnheiten viel zu grossen Raum erfordern würde.

Die mechanischen Arbeiten haben wesentlich den Zweck des genauen und möglichst schnellen Auftragens der Farben selbst oder der zum Färben vorbereitenden Substanzen, der sogenannten Beizen, auf die glattgespannten Stoffe. Ein erstes Erforderniss hierzu ist, dass die Farben oder Beizen, um das Zerfliessen zu vermeiden, etwas verdickt seien. Von den Verdickungsmitteln wird weiter unten die Rede sein. Eine andere Bedingung ist die, dass die Zeuge gebleicht seien (siehe Bleichen), wenn nicht auf vorher gefärbte und ungebleichte Stücke gedruckt werden soll. Drittens ist nöthig, dass die Oberfläche der Stücke, wenigstens für Kaliko- oder Indiennedruck glatt nicht faserig oder flaumig sei. Zu diesem Ende werden die aus dem Garn herausgekehrten Faserenden entweder mit einer Maschine abgescheert oder weggesengt, was durch rasches Hinwegziehen über eine gewölbte schwachglühende Blechfläche, oder einen Flammenstreif brennenden Leuchtgases geschieht.

Zur Aufnahme der verdickten Farbe oder Beize dienen Model oder Formen, von welchen sie vermöge der Adhäsion auf den Stoff abgegeben — abgeklatscht werden.

Ein Muster von z. B. sechs Farben erfordert sechs verschiedene Model, die unter einander genau rapportiren müssen, damit die einzelnen Farben an die Stellen, welche die Zeichnung verlangt, übereinander oder nebeneinander fallen, wenn die Model successiv auf den Stoff abgedruckt werden. Die Zeichnung stellt auf dem Model entweder den erhabenen Theil dar, und in diesem Falle liegen die von Farbe leer bleibenden Stellen ziemlich tiefer, wenigstens 1 bis 2''' unter den erhabenen Flächentheilen. Diese Model haben also Aehnlichkeit mit dem Holzpflock der Xylographen. Oder es wird die Farbe von vertieften Modeltheilen aufgenommen und von diesen auf das Zeug abgegeben, während die von Farbe verschont bleibenden Flächentheile des Models glatt und erhaben sind, das ist die Kupferdruckmanier.

Hinsichtlich des Materials hat man zu unterscheiden: 1. Holzmodel, und zwar sind dieses reine auf dem Wege der Holzschnitzerei erzielte nur aus Holz bestehende Formen, oder: 2. Stippelmodel, Stippelformen, wenn feinere Partien der Zeichnung durch in den Holzflock gleich tief eingeschlagenen Messingstifte Ringe, Bändchen, Kreutzchen etc. hervorgebracht werden, so dass die Köpfe dieser verschieden geformten Messingstückchen genau in der gleichen Ebene liegen. Es kommen 3. gemischte Formen vor, auf welchen breitere Partien der Zeichnung in Holzschnitt, die feineren aber durch solche Stifte etc. hervorgebracht werden, die man zwischen jene eintreibt. 4. Kommen Holzmodel vor, auf welche die Zeichnung in Tafeln, Stereotypplatten ähnlich, aus leichtflüssiger Legirung von Zinn und Wismuth aufgenagelt wird das sind Perrotineformen. Es sind die Model aber häufig auch aus reinem Metall gebildet und zwar sind es 1. ebene Platten (*Planche plate*) in der Manier des Kupferstechers mit dem Grabstichel gearbeitet, oder es sind 2. Walzen, auf die ebenfalls in vertiefter Arbeit die Zeichnung aufgetragen ist.

Mit dem letzteren ist schon angedeutet, dass auch hinsichtlich der Gestalt Unterschiede in den Modeln stattfinden. Dieselben sind flach oder cylindrisch. Die flachen Model werden senkrecht gegen das Zeugstück geführt, dann zurückgezogen, um neue Farbe aufzunehmen, sie wirken also absetzend, intermittirend, während die walzenförmigen Model auf einer Seite Farbe aufnehmend, auf der anderen abgebend über das Zeugstück hingleiten, daher ununterbrochen wirken.

Um zu den für die Colorirung eines Zeugstückes nöthigen Modeln zu gelangen, werden zwei wesentlich verschiedene Thätigkeiten in Anspruch genommen: die des Zeichners (Dessinateurs) und des Modelstechers. Das Muster wird von ersterem auf Papier entworfen und colorirt, oft geschieht letzteres mehrfach und in verschiedenen Farben, weil die gleiche Zeichnung in verschiedenen Farben verschiedene Effecte hervorbringen kann, die Anfertigung der Model aber zuweilen sich je nach der Farbenzusammenstellung ändern muss. Zuweilen haben grössere Fabriken ihre eigenen Musterzeichner, gewöhnlicher jedoch ist dies Geschäft ein selbständiges und die Muster werden in demselben von den Kattundruckereien bestellt oder nach Auswahl gekauft. Der Besteller oder Käufer ist Alleinbesitzer des Musters, und in Ländern, wo Musterschutz stattfindet, kann er sich gegen jede Nachahmung sichern.

Die Fertigung der Model zur Vervielfältigung des Musters auf dem Wege des Druckes richtet sich zunächst nach der Grösse und dem Genre des Musters. Einzelne werden sich nur durch Handdruck vervielfältigen lassen, während andere sich besser für continuirlichen Druck eignen. Eine andere wesentliche Rücksicht ist aber die: ob von der Art des Musters, von der Art des Stoffes, auf den es gedruckt wird, oder von der Ausdehnung der Fabrik erwartet werden kann, dass eine hinlänglich grosse Stückzahl davon abgesetzt werde, um die Herstellungskosten theurer Model z. B. auf Metallwalzen zu lohnen.

Es fallen beim Druck den Modellen zweierlei Functionen zu, die, Farbe aufzunehmen und die, dieselbe an das Zeugstück wieder abzugeben. Die dazu nöthigen Bewegungen werden entweder von der Menschenhand vermittelt (Handdruck) oder maschinenmässig hervorgebracht. Der Handdruck ist das ältere, jetzt noch in kleineren Geschäften übliche, aber auch in bedeutenderen Fabriken dann angewendete Verfahren, wenn die Natur der Muster ein anderes nicht zulässt.

Das Zeugstück liegt auf einem länglichem starken Tisch, auf welchen eine grobe wollene Unterlage — das sogenannte Drucktuch — ausgebreitet ist, ausgespannt, man heisst daher das Verfahren auch Tafeldruck. Ueber diesem Tische befindet sich der Farbrahmen, das „Chassis". Dies ist ein kleiner Tisch, auf dem ein quadratischer flacher Holzkasten steht, der mit einer dicklichen Masse bis auf etwa $^1/_2$ Zoll Höhe vom Boden aufwärts gefüllt ist, diese besteht gewöhnlich aus alter mit Gummi verdickter Farbe. Auf dieser Breischicht schwimmt das „Chassis", ein Holzrahmen auf der unteren Seite mit Flanell bespannt. In diesen Rahmen wird die mit Gummi oder Stärkekleister verdickte Farbe in nicht zu grosser Menge gebracht. Ein Hülfsarbeiter, der neben dem Drucker steht, vertheilt mit einer Bürste die Farbe auf dem Flanell möglichst gleichmässig in ganz dünner Schicht, und verrichtet diese Arbeit so oft als mit dem Model wieder Farbe weggenommen wurde. Der Drucker senkt den Holzmodel, die Seite der Zeichnung nach unten gekehrt, auf die nachgiebige mit Farbe überstrichene Fläche, drückt auf, und der Model hat Farbe aufgenommen. Den farbebeladenen Model führt er dann zu dem Zeugstück, legt ihn auf und giebt auf die obere Seite einen Schlag, damit die Farbe abgegeben werde. Die Unterlage, das Drucktuch verleiht dem zu bedruckenden Zeuge Nachgiebigkeit, damit der Model kräftiger aufgeschlagen werden könne, um die Farbe vollständig und lückenlos abzugeben. Dies Geschäft wiederholt sich so oft als der Flächeninhalt des Models in dem Flächeninhalt des Stückes enthalten ist, wonach das ganze Stück mit einer Farbe des Musters bedeckt erscheint. Die übrigen Model müssen genau rapportiren, zu welchem Ende sie an den Ecken mit scharfen Drahtstiftchen versehen sind, die in dieselben Stellen eingesenkt werden, in welche die Stifte des vorangegangenen Models einstachen. Das Zeugstück passirt also unter der Hand des Druckers so oft vorüber, als das Muster Farben enthält, die bedruckten Stellen werden locker über einen Hängerahmen gehängt, damit sie in der gutgewärmten Druckstube trocknen, oder sie sind durch eine Vorrichtung unter der Drucktafel, wie es bei Wollstoffen namentlich geschieht, angespannt gehalten. Einzelne grössere Stücke Chales z. B. sind zuweilen jeder auf einen Rahmen gespannt.

Hiermit wäre in der Hauptsache der Apparat und das Verfahren, wie sie beim Handdruck vorkommen, beschrieben.

Der Maschinendruck zerfällt wesentlich in zwei Richtungen. Die eine der gebräuchlichen Maschinen ahmt möglichst die Bewegungen des Druckers und seines Gehülfen nach, sie ist die complicirtere, unter mechanischem Gesichtspunkt sinnreichere, und wird nach ihrem Erfinder Perrot in Rouen die Perrotine genannt. Die Model sind ebenfalls wie beim Handdruck flache, es sind Holzleisten von mehreren Zollen Breite und einer Länge, die der Breite der Stücke gleichkommt, auf welche die in leichtflüssigen Metallgemischen ausgeführten Stücke der Zeichnung aufgenagelt oder in erhabener Manier ausgeschnitten sind. Diese Model machen sehr rasche hin- und hergehende Bewegungen. Verstehen wir den Hin- und Rückgang zusammen als eine Bewegung, so treffen die geradzahligen Bewegungen auf ihrem Hingang das Zeugstück, während für die ungeradzahligen sich zwischen das Zeugstück und den Model ein mit Farbe versehenes mit Flanell oder Filz überzogenes Brett einschiebt, das die Stelle des Chassis beim Handdruck versieht. Der Model drückt sich auf dies eingeschobene Stück, zieht sich zurück, das Farbebrett weicht aus dem Wege, und der Model trifft in der nächsten Bewegung auf das Zeugstück, an das er mittelst einer Feder angedrückt wirkt.

Dies letztere darf aber begreiflich nicht immer dieselbe Stelle dem Model darbieten, es rückt also nach jeder Bewegung des Models um Modelbreite vorwärts. Das Zeugstück wird flach gespannt gehalten über einer starken Holzschiene von der Breite des Models, und so lang wie das Zeugstück breit ist. Man hat also bei der Perrotine drei verschiedene Hauptbewegungen, eine für den Model zum Farbebrett und zurück, die zweite für den Model zum Zeugstück und zurück, und die dritte für das Zeugstück, das sich nach jedem Modeldruck um die Modelbreite weiter schieben muss. Es kommt hierzu eine vierte für das Farbebrett, das während der Model sich am Stück abdruckt, über eine oder zwei tuchüberzogene farbehaltige Walzen sich hinbewegt und Farbe aufnimmt. Den Mechanismus, der alle diese exacten Bewegungen hervorbringt, zu beschreiben und zu illustriren, geht über die Grenzen dieser mehr das chemische im Auge haltenden Darstellung der Vorgänge beim Zeugdruck.

Schon deshalb, weil ein Model die ganze Breite des Stückes bedeckt und kurze rasche Bewegungen macht, leistet die Perrotine mehr als der Handdruck. Es kommt aber hinzu, dass nicht nur ein Model und eine Farbe an einer Maschine sich befinden, sondern mehrere gleichzeitig, gewöhnlich drei. Wenn auch alle drei Model gleichzeitig gegen das Zeugstück drücken, so erhält dies doch die drei Farben successiv, weil jeder Model auf eine andere Stelle drückt; es geht z. B. von Model I. das Zeugstück mit dem schwarzen Theil des Musterobjectes weg, unter Model II. bekommt es den rothen und kommt von dort her mit den beiden Farben, geht unter drei, erhält dort blau, und kommt erst nach dem dritten Modelabschlag mit allen drei Farben hervor.

Die Perrotine verkürzt die Arbeit des Druckens wesentlich, sie eignet sich für Muster, die sich am besten in erhabener Manier ausführen und abdrucken lassen, ist aber weder für Muster mit kleinen der Länge des Zeuges nach fortlaufenden ununterbrochenen Zeichnungen

Strichen z. B. brauchbar, weil die ruckweise Bewegung des Zeugstückes die Absätze an der Modelgrenze zu leicht sehen lässt, auch lassen sich Muster von grossen Objecten, z. B. Blumengruppen, deren Durchmesser der Länge des Stückes nach grösser als eine Modelbreite ist, nicht gut damit darstellen. Die Perrotine ist aber eine Maschine, deren Anschaffungskosten sich nicht sehr hoch belaufen, und welche für das einzelne Muster keine sehr grossen Ausgaben erfordert, da die Herstellung der Model einfacher ist als bei dem nun zu beschreibenden Apparate.

Die grösste Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Massenproduction hat die Walzendruckmaschine. Sie hat dies mit der Schnellpresse für Typendruck gemein. Der Model ist eine Kupfer- oder Bronzewalze von einer Länge die der Breite des Zeugstückes entspricht. In der Regel ist die Zeichnung in vertiefter Arbeit auf der Walze gegeben, in seltenen Fällen findet sich die Zeichnung in erhabener Manier darauf, in diesen ist die Walze von Holz. Die Herstellung der Zeichnung auf der Walze geschieht nicht mehr durch directes Graviren, wie es in den ersten Zeiten dieser Erfindung der Fall war, sondern durch Druck, der von gravirten gehärteten Stahlwalzen ausgeht. Man gravirt denjenigen Theil einer Zeichnung der auf eine gewisse Farbe kommt auf eine kleine weiche Stahlwalze ein, deren Umfang in demjenigen der grossen Kupferwalze so aufgeht, dass beim Wälzen der einen über die andere immer dieselben Stellen sich decken, deren Länge ferner in derjenigen der grossen Walze sich ohne Rest theilen lässt. Nach der Gravirung wird die Molette gehärtet, d. h. sie wird, nachdem sie geschützt vor Oxydation zum Rothglühen gebracht worden, rasch abgekühlt.

Sie heisst Matrize. Was sie in vertiefter Arbeit erhält, wird nun zuerst auf eine weiche Stahlwalze von genau denselben Dimensionen abgedrückt, so dass es auf dieser erhaben erscheint. Dies geschieht durch Einspannen der beiden Walzen mit genau parallel gestellten Axen in eine Maschine, die einem Drehstuhl ähnlich ist, und Drehen der einen derselben an der sie der ganzen Oberfläche nach berührenden fest angedrückten, anderen vorüber, wodurch letztere das Bild der ersteren aufnimmt. Diese zweite Walze, Patrize, wird nun ebenfalls gehärtet und in ähnlicher Weise unter starkem Druck über die Kupferwalze hingeführt, wie es mit den beiden kleinen Walzen geschah, so dass das auf der Patrize erhaben gegebene Bild auf der Kupferwalze vertieft erscheint.

Man begreift, dass dies Verfahren weit wohlfeiler zu stehen kommt, als wenn die ganze Fläche der grossen Kupferwalze mit dem Grabstichel zu bearbeiten wäre, andererseits aber auch, dass es nur für Muster sich anwenden lässt, die auf kleiner Fläche wiederkehren. Die Herstellung der Kupferwalzen geschieht manchmal auch auf andere Art, nämlich durch den sogenannten Pantographen eine Art Storchschnabel, der das verkleinerte Dessin ins Grosse überträgt, und mit einer Guillochirmaschine in Verbindung gesetzt ist. Auch eine Vorrichtung ähnlich dem elektrischen Schreibtelegraphen hat man zu Hülfe gezogen, um einzelne Stellen einer sich drehenden Metallwalze mit mechanisch geführten Grabsticheln zu graviren, andere unangegriffen zu lassen.

Der Dienst der gravirten Kupferwalze ist folgender: Sie liegt in dem Gestell der Maschine horizontal und parallel mit einer anderen Walze von ähnlichem Durchmesser, die mit Tuch überzogen ist und in

einem Trog läuft, worin sich der Farbebrei befindet. Diese Farbwalze reisst Farbe mit sich, trägt sie auf die geprägte Walze über, an die sich eine Metallklinge (*Racle*) so anlegt, dass der Farbüberschuss abgestrichen wird und nur die Vertiefungen gefüllt bleiben.

Ueber einen dritten Cylinder von grösserem Durchmesser läuft das Zeugstück, unterlegt mit einem Wolltuch ohne Ende und damit dies nicht von durchschlagender Farbe beschmutzt werde mit einem andern Stück Stoff, das mit dem zu bedruckenden mitläuft und wenn es durch zu viele aufgenommene Farbe unbrauchbar geworden, entweder mit scharfen Flüssigkeiten ausgewaschen oder zum Färben mit dunklen Farben gebraucht wird. Dieser dritte Cylinder hat eine peripherische Geschwindigkeit, die genau dieselbe ist wie die der Druckwalze, so dass die Zeichnung auf letzterer sich auf dem Zeugstück vermöge des Nahaneinanderliegens beider Walzen abdruckt. Es geht der Druck auf einer langen Reihe aneinander genähter Stücke ununterbrochen und mit grosser Schnelligkeit vor sich, so schnell, dass, um das Trocknen des Färbebreis in gleichen Schritt mit dem Auftragen desselben zu bringen, die Stücke von der Maschine hinweg unmittelbar in einen stark geheizten Raum (*hot flue*) und im Zickzack durch diesen geführt werden müssen.

Die Walzendruckmaschine arbeitet aber gewöhnlich nicht mit Einer Farbe, also nicht mit nur einer Druckwalze, sondern mit mehreren, und zwar hat man es bis zu 20 gleichartig functionirenden Walzen getrieben. Bei der Walzendruckmaschine ist es von höchster Wichtigkeit, dass alle Walzen genau cylindrisch seien d. h. überall kreisrunden Querschnitt von gleichem Durchmesser haben, dass die Axen sämmtlich genau parallel gestellt, und dass die peripherischen Geschwindigkeiten überall die nämlichen seien. Die Schwierigkeiten, dies zu erreichen, wachsen begreiflich mit der Anzahl der Walzen, weshalb eine 5- bis 6 farbig genau arbeitende Maschine schon ziemlich an der Grenze des praktisch Bewährten steht. Muster mit mehr als 5 bis 6 Farben sind indess auch in den Genres, die mit Walzendruck gemacht werden, nicht sehr häufig.

Das Verhältniss von Handarbeit zu Maschinenarbeit ist ein noch weit ungünstigeres gegenüber der Walzendruckmaschine als der Perrotine, es lässt sich aber schwer schätzen, weil es erstens davon abhängt, ob mit der einmal mit einem Modelcomplex versehenen Maschine auch längere Zeit d. h. auf eine grosse Stückzahl fortgearbeitet werden könne, oder ob bald andere Model eingesetzt und in Gang gebracht werden müssen, was sehr zeitraubend ist. Zweitens hängt es davon ab, ob wenige oder viele Walzen gleichzeitig arbeiten. Wenn z. B. ein Stück Calico mit einem einfarbigen Muster in 20 Minuten durch die Walzendruckmaschine fertig gemacht werden kann, während dasselbe bei Handdruck zehnstündige Arbeit des Druckers und seines Gehülfen erfordert, so steht die Arbeit des einzelnen Menschen zur Maschinenarbeit wie 1 : 60. Werden aber gleichzeitig und mit nicht grösserem Zeitaufwand 5 Farben aufgedruckt, so übertrifft die Maschinenarbeit die des Menschen hinsichtlich der Quantität um das Dreihundertfache.

Der Walzendruck eignet sich indess nicht für alle Genres des Zeugdrucks. Muster z. B. deren Wiederholung der Länge des Stückes nach grössere Strecken misst als der Peripherie einer 5 bis 6 Zoll dicken Walze entspricht, lassen sich nicht in dieser Manier ausführen.

Die Länge der Walzen ist, da mit grösserer Länge ihre Biegsamkeit zunimmt, eine beschränkte; sehr breite Stücke können deshalb nicht auf der Walzendruckmaschine colorirt werden. Enggestellte Längsstreifen, Düpfelreihen, gekreuzte Linien, schmale Guirlanden, kleine Sträusschen, kurz Muster mit einfachen engen Rapporten eignen sich besonders für Rouleauxdruck.

Vor der Aufzählung und Erläuterung der verschiedenen chemischen Methoden zur Erzeugung bunter Muster haben wir einen Blick auf die Verdickungsmittel der Farben oder aufzudruckenden Beizen zu werfen. Diese sind: 1. Stärkmehlarten, und zwar Weizenstärke, Reisstärke, Kartoffelstärke, Arrowroot, Sago. 2. Mehl. 3. Gebranntes Stärkmehl und zwar geröstete Weizenstärke (sog. Leiogomme oder Leiocom, *british-gum*) oder geröstete Kartoffelstärke oder endlich selbst gerösteter Sago. 4. Dextrin. 5. Natürliche Gummiarten, arabischer Gummi und Senegalgummi. 6. Pflanzenschleim, Traganth oder Salep. 7. Zucker und Syrup. 8. Leim und Eiweiss. 9. Mineralsubstanzen: Porcellanerde, Pfeifenthon, schwefelsaures Bleioxyd, diese immer gemengt mit den vorangehenden organischen Klebmitteln.

Die Wahl des Verdickungsmittels hängt von verschiedenen Bedingungen ab, von welchen die hauptsächlichsten die nachfolgenden sind:

1. Die Verdickungsmittel werden je nach der Natur der Beize verändert, sie werden dünn oder gerinnen. Säuren oder saure Salze machen den Stärkekleister und Mehlkleister flüssig, Alkalien und freie alkalische Erden bringen ihn zum Gerinnen, in solchen Fällen muss also Gummi, Röstgummi, Dextrin u. s. w. dienen. Bleiessig fällt sowohl Stärkekleister als Gummilösungen und darf nur mit Zucker verdickt werden, Eisensalze fällen die Lösungen des arabischen Gummi und des Traganth mit Ausnahme der essigsauren Eisensalze, die wie essigsaure Thonerde ohne Einfluss auf alle Verdickungsmittel sind. Zinnsalz bringt das Senegalgummi zum Gerinnen, kann aber ohne Schaden mit den übrigen Substanzen zusammengebracht werden.

2. Nicht alle Farblösungen oder Beizen ertragen Kochhitze, bei Anwendung der Stärkemehlsorten muss aber gekocht werden.

3. Die verdickende Wirkung der genannten Substanzen ist sehr verschieden: dasselbe Gewicht Stärkmehl oder Traganthgummi vertheilt die zugemischte Beize viel weniger fein als Röstgummi oder arabisches Gummi, erstere werden daher concentrirter wirken, tiefere Färbungen liefern. Es muss zu der einen dieser Substanzen mehr Wasser hinzugesetzt werden als zu der anderen, um den gewünschten Grad der Consistenz zu erhalten, z. B. die Stärkekleister enthalten mehr Wasser als die Gummischleime, die zum Verdicken gebraucht werden, erstere werden daher längere Zeit zum Trocknen brauchen, d. h. der Beize mehr Zeit lassen sich auf die Faser abzulagern, deshalb tiefere Nuancen geben als die Gummilösungen. Grösserer Grad der Geschmeidigkeit des Verdickungsmittels ist nothwendig für feinlinige Muster, in solchen Fällen werden die Gummiarten natürliche wie künstliche besser dienen als Stärke- oder Mehlkleister.

4. Farblosigkeit des Verdickungsmittels ist für zarte hellere Nuancen unentbehrlich, die Röstgummi z. B. sind sämmtlich trübe und taugen nicht in solchen Fällen.

Endlich sind noch minder wichtige Umstände zu beachten, z. B. ob das Verdickungsmittel sich leicht von der Faser wieder entfernen

lasse, und ob es sich nicht beim Trocknen allzusehr zusammenziehe und dem Zeugstück etwas an seiner Glätte nehme, was für weitere Operationen, die vor Entfernung des Verdickungsmittels noch vorzunehmen sind, schädlich werden könnte. Im Sinn der beiden letzteren Erfordernisse wird z. B. Pfeifenthon zugesetzt, der die Wiederentfernung des organischen Verdickungsmittels erleichtert und dessen allzustarke Contraction hindert.

Die chemischen Methoden der Farbenbefestigung durch Druck auf Fasern sind ausserordentlich mannigfaltig.

Man kann principiell unterscheiden I. Anwendung von sogenannten Körperfarben, die entweder gar nicht löslich sind oder doch als ungelöste Substanzen mittelst passender Klebmittel auf die Faser aufgelegt werden. II. Anwendung von Farben im löslichen Zustand und Ueberführen derselben in den unlöslichen während oder nach dem Zusammenbringen mit der Faser.

I. Es ist hier die neueste vielfach gebrauchte Methode des Albumindrucks namhaft zu machen, welches das einzige in diese Reihe gehörende Verfahren ist, wenn man nicht die versuchten Surrogate für das Eiweiss als besondere Methoden ansehen will. Es beruht das Verfahren auf dem Verhalten des Eiweisses bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser löslich zu sein, bei höherer aber in geronnenen unlöslichen Zustand überzugehen. Das Eiweiss wird selten frisch gebraucht, sondern es kommt getrocknet im Handel vor. Dies ist entweder von Hühnereiern gewonnen, und kommt grossentheils aus Districten, wo Glacéleder zu deren Darstellung das Eigelb dient, gemacht werden, oder es ist Bluteiweiss. Letzteres ist nie ganz farblos, daher weniger beliebt als ersteres. Fischeiweiss, Getreidekleber und viele andere Substanzen sind an der Stelle des Eiweisses, alle jedoch mit unvollkommenem Erfolge empfohlen und gebraucht worden. Die Befestigung geschieht durch Mischen der Farbe mit Eiweisslösung, Aufdrucken, Trocknen und Erhitzen entweder in Dampf oder mittelst Durchziehens durch kochendes Wasser. Die Hauptverwendung des Eiweisses ist zum Aufdrucken von Ultramarin, daher zuweilen Ultramarindruck als eine besondere Methode unterschieden wird; es dient jedoch auch anderes Farbmaterial, z. B. für Rostgelb, Eisenoxydhydrat, die neuen Theerfarben u. s. w. Das Verfahren des Albumindrucks lässt in vielen Beziehungen zu wünschen. Das Eiweiss ist theuer, und die Farbe wird nicht vermöge ihrer Adhäsion an die Faser befestigt, sondern vertheilt in dem Verdickungsmittel mit diesem mechanisch adhärirend, ist daher sammt diesem mechanisch entfernbar.

II. Die übrigen Methoden zerfallen weniger in Folge chemisch systematischer Verschiedenheiten als den Manipulationen nach in zwei Hauptgruppen.

A. Es kommen Färbeoperationen vor, d. h. die Zeuge werden mit Farbebrühen, sogenannten Farbflotten, Farbbädern zusammengebracht, aus welchen sich die Farbstoffe niederschlagen, oder

B. die Operationen des Färbens, das Durchziehen durch färbende Flüssigkeiten, sind ausgeschlossen.

A. Es sind die Druckverfahren mit Zuzug von Färbeoperationen wieder wesentlich verschieden von einander und darüber zu unterscheiden. 1. Vorbereitung nur einzelner Stellen des Zeugstückes, damit nur diese aus dem Farbebad Farbe aufnehmen.

Weissbodenmanier, Krappmanier, nennt man in dem Zeug-

druck das Verfahren verschiedene Beizen[1]) auf einzelne Stellen des Zeuges aufzudrucken und die stellenweis gebeizten Stoffe dann durch Farbebäder zu nehmen. Weil dies Verfahren am ausgedehntesten bei den Krappartikeln vorkommt, heisst man es auch Krappmanier; Weissbodenmanier oder Weissbodengenre nennen es die Zeugdrucker deshalb, weil die Mehrzahl der Muster ziemlich viel weissen Grund behält und nur der kleinere Theil der Fläche vom Muster bedeckt wird.

Diese Methode ist für Indienne (Calicos) Jacconets und Mousseline sehr beliebt, weil die Farben die nach derselben mit Krapp erzeugt werden, eben so schön als haltbar sind. Man hat sich zu erinnern, dass die Krapppigmente mit Alaunerdebeizen von verschiedener Stärke mehrere Abstufungen von Roth, Rosa bis Hochroth, mit Eisenbeizen ebenfalls mehrere Abstufungen von Violett, mit Gemischen von Thonerde und Eisenbeizen aber Flohbraun bis zum tiefsten Schwarz liefern. Es ist daher durch Aufdrucken der genannten unvermischten oder vermischten Beizen von verschiedener Concentration ein schöner Spielraum für Colorirung schon dadurch gegeben, dass man die so vorbereiteten Stücke in Krappflotten ausfärbt. Es dient indessen häufiger ein Bad von Garancine oder sogenanntem Alizarin des Handels, („Pincoffin"), letzteres namentlich für Violet, oder Krappblumen als Krapp selbst. Nach dem Färben folgen bei dieser Manier theils Schönungen, um die Farben lebhafter zu machen, theils Waschungen und Bleichungen, um die Stellen der Stücke, welche weiss bleiben sollen, von anhängender Farbe zu reinigen.

Ein anderer hierher gehörender Artikel ist das sogenannte Amaranth. Es werden die Stücke in ähnlicher Weise wie für Krapp oder Garancinefärberei mit Thonerde oder Eisenbeizen oder mit Mischungen beider vorbereitet, um dann in Cochenilleabkochungen ausgefärbt zu werden. Man erhält durch Alaunerdebeizen von verschiedener Stärke verschieden ins Karmoisin schlagende Abstufungen von Roth, mit Eisenbeizen Grau, mit Mischungen beider Beizen bräunliches Roth. Es lassen sich noch andere Farbmaterialien in der gleichen Weise behandeln, so z. B. können durch Aufdrucken von Alaunbeize und Ausfärben in Quercitronrindeabkochung gelbe Muster erzeugt werden. Auch Mineralfarben finden in angedeuteter Weise Verwendung, druckt man eine Beize von essigsaurem Bleioxyd auf und färbt nachher in Lösung von chromsaurem Kali aus, so erhält man gelbe Muster auf weissem Grunde, oder orangefarbene durch Nachbehandlung mit alkalischen Bädern oder Kalkwasser.

2. Vorbereitung einzelner Stellen des Zeuges, damit diese nicht Farbe aufnehmen können. Hierher gehört

a. Der Schutzpappendruck, die sogenannte Reservagemanier. Man versteht unter Schutzpappe eine Mengung von Mitteln, die theils auf mechanischem theils auf chemischem Wege die damit bedeckten Stellen des Gewebes verhindern in dem nachfolgenden Färbeprocess Farbe aufzunehmen. Mechanisch wirkende Mittel in diesem Sinne gebraucht sind fette Substanzen und Pfeifenthon, die mit klebenden Körpern vermengt aufgedruckt werden und das Eindringen der Farbebrühe bis zur Faser verhindern sollen.

Als chemisch wirkende Mittel sind namentlich oxydirende Salze

[1]) Siehe Artikel Beizen, Alaunbeizen, 2. Aufl. Bd. I u. II.

zu nennen, z. B. Kupferoxydsalze, die an den Farbstoff Sauerstoff abgeben und zu Oxydulsalzen reducirt werden. Die Hauptverwendung finden die reservirenden Mischungen in der Küpenblaufärberei. Das Gemenge von Gummi, Fett, Pfeifenthon, Kupferoxydsalz u. s. w. wird aufgedruckt und getrocknet, dann mit dem Zeugstück auf besondere Art damit die Schutzpappe nicht abgewischt werde, in die sogenannte Vitriolküpe gefahren, der reducirte Indigo legt sich auf die ganze Oberfläche des Zeuges, wird aber an den reservirten Stellen sehr schnell, ehe er auf die Faser eindringen kann, oxydirt und unlöslich gemacht, so dass die Faser dort weiss bleibt, während an allen übrigen Stellen sie sich durch allmälige Oxydation der in die Faser gedrungenen Indigweisslösung blau färbt. Diese Methode der Reservage wird in einem früher sehr beliebt gewesenen Artikel dem sogenannten Lapis (von Lapis lazuli) mit der vorigen combinirt, d. h. der Masse, die als Schutzpappe dienen soll, wird eine Beize z. B. Alaunbeize zugesetzt, und dann aufgedruckt. Nach dem Trocknen wird in der Küpe zuerst blau gefärbt, dann wird durch ein Kuhkothbad gezogen, um die Schutzpappe aufzuweichen und zu entfernen, die Thonerdebeize aber zu fixiren, und endlich nach dem Waschen in einem zweiten Farbebad gefärbt z. B. in Krapp, wodurch auf blauem Grunde rothe Zeichnungen erhalten werden.

b. Die sogenannten Aetzbeizen *Enlevages sur mordant* d. h. Aetzmittel, die im Stande sind das Ablagern der Beizen an gewissen Stellen des Zeuges zu hindern, indem sie vorher aufgedruckt werden ehe gebeizt wird, und einen ähnlichen Sinn in Beziehung auf die Beizen haben wie die chemisch wirkenden Bestandtheile der Schutzpappen, oder welche die schon auf der Faser befestigten Beizen an bestimmten Stellen wieder ausätzen, so dass in beiden Fällen beim nachherigen Ausfärben in einer Farbflotte die von Beize befreiten Stellen nicht gefärbt werden. In den beiden Fällen, ob man das Aetzmittel vor oder nach dem Beizen aufdrucke, wird sein wesentlichster Bestandtheil Säure sein, und zwar dienen dazu meist Kleesäure oder Weinsäure. Die Beizen wirken durch ihre Tendenz basisch zu werden und die Base in schwerlöslichem Zustande auf der Faser zu lassen während z. B. die Säure verdunstet, dieses wird verhindert durch das Aetzmittel, welches die Base löst, so dass sie sich durch Waschen entfernen lässt. Die Methode des Aetzens auf Beize lässt sich für dieselben Artikel anwenden, die man durch Beizen, Trocknen und Färben erzeugt, also z. B. die oben sub II. A. 1. genannten Krapp und Cochenilleartikel.

3. Die eigentlichen Farbätzdrucke *Enlevages*. Es lassen sich auf Stücken, deren ganze Fläche gefärbt ist, durch Aetzmittel die Farben zerstören; werden diese Aetzmittel verdickt in symmetrischen Stellungen aufgedruckt, so entstehen auch auf diese Art Muster. Während also bei allen sub II. A. betrachteten Methoden die Druckerarbeit dem Färbeprocess vorangeht, ist es hier umgekehrt. Es sind wohl die wichtigsten Artikel, die in diese Classe gehören, die Aetzdrucke auf Türkischroth. Dies schöne und echte Krapproth weicht der vereinigten Wirkung einer Säure und des Chlorkalks sehr schnell. Wenn man mit Gummi verdickte Weinsäure auf einen türkischroth gefärbten Zeugboden aufdruckt und trocknen lässt, sodann durch eine ganz schwache Lösung von Chlorkalk zieht, so entstehen scharf begrenzte Muster von Weiss auf dem ganz ungeschwächten Roth des Grundes.

Es werden auf diesem Wege viele sehr echte Stoffe gefertigt, die

aber selten nur aus Weiss und Roth bestehen, sondern gewöhnlich nachträglich in den weissen Stellen illuminirt werden, so dass die Methode des Aetzdrucks mit anderen namentlich später zu erwähnenden Methoden combinirt wird. Die baumwollenen das gewebte Muster des echten Cachemir nachahmenden Chales z. B. werden in dieser Weise gefertigt.

Eine andere Gruppe von Artikeln entsteht durch Wegätzen einzelner Stellen auf Zeugflächen, die mit Berlinerblau gefärbt sind. Da das Eisenferrocyanid (Berlinerblau) durch Aetzkali in Kaliumferrocyanid (Blutlaugensalz) umgewandelt wird und dieses löslich ist, lässt sich durch Aufdrucken von concentrirter Kalilauge das Blau stellenweise zerstören. Es bleibt aber nach dem Auswaschen des gebildeten Blutlaugensalzes Eisenoxydhydrat zurück, so dass die geätzte Stelle gelbbraun erscheint. Um auch dies zu entfernen lässt sich verdünnte Schwefelsäure anwenden, die dasselbe löst, während bekanntlich verdünnte Säuren auf Berlinerblau nicht wirken, den blauen Grund des Zeuges daher unbeschädigt lassen.

Es giebt noch andere Artikel, die durch Aetzen erzeugt werden, die hier genannten sind indess wohl die bekanntesten und reichen aus, das Verfahren zu erläutern.

Einige entweder weniger vorkommende oder mehr in die Färberei als den Zeugdruck gehörende Methoden, die unter II. A. aufzuzählen wären, haben wir unberührt gelassen. Z. B. das sogenannte Fayenceblau wird gemacht durch Aufdrucken von verdicktem feingepulvertem Indigo und Passiren der Stücke durch Flüssigkeiten, die dessen Lösung und Reduction hervorbringen, um ihn in gelöstem Zustande auf die Faser zu bringen, sich dort oxydiren und unlöslich festhaftend abscheiden zu lassen. Ferner die Klotzmanier, die darin besteht, dass man verdickte Beizen Eisenbeizen, manganhaltige Eisenbeizen u. s. w. aufklotzt, d. h. durch die sogenannte Klotzmaschine, die aus einem Trog und zwei darüberliegenden Walzen besteht, und wovon der erstere zur Aufnahme der Farbe, die letztere zur Auspressung des Ueberschusses und gleichmässigen Vertheilung des vom Zeugstück Aufgenommenen dienen, auf die Zeuge bringt, und dann die Basen durch alkalische Bäder ausscheidet, wodurch gleichmässige Grundirungen über die ganze Fläche wie durch Färben erzeugt werden. Futterperkale z. B. erfahren solche Behandlung.

B. Die Druckverfahren, bei welchen Farbeoperationen nicht vorkommen, sind bei weitem einfacher als die sub A. betrachteten, sie haben viel mehr Aehnlichkeit unter einander als jene, und sind namentlich im Wolle- und Seidedruck die gebräuchlichen ja unentbehrlichen, während sie im Baumwolledruck für wenig solide, in neuerer Zeit aber für die reichst colorirten Genres im Gebrauche sind. Es sind zu nennen:

1. Die sogenannten Tafel- oder Applicationsfarben. Die beiden Namen sind nicht recht bezeichnend für den Vorgang. Tafelfarben nennt man sie deshalb wohl, weil zur Zeit, da noch kein Maschinendruck sondern nur Hand- oder Tafeldruck bekannt war, die ganze Operation sich durch Aufdrucken bewerkstelligen liess. Wenn wir oben in der sogenannten Weissbodenmanier gesehen haben, dass Beizen aufgedruckt, die Farben aber aus Lösungen auf die gebeizten Stellen abgeschieden werden, so hat das Verfahren der Application nur das Unterscheidende an sich, dass die Farben (Farbholzextracte) mit

dem Verdickungsmittel und der Beize gemengt und zusammen aufgedruckt werden, dass also nicht bloss das Beizen sondern auch das Färben ein topisches ist. Nach dem Trocknen der bedruckten Stücke wird weiter nichts vorgenommen, als das Verdickungsmittel ausgewaschen. Nicht nur weil dies die gefärbte Stelle trübt, ist das nöthig, sondern auch weil es ein Hinderniss der Näherung der Farbstofftheilchen und der Beize ist, die jetzt erst kräftiger auf einander wirken, überdies hat das Wasser die Wirkung, die Beize zur Bildung eines basischen Salzes zu disponiren, welches in Verbindung mit dem Pigment als „Lack" auf der Faser haften bleibt. Dass solche Farben nicht sehr echt sein können, bedarf wohl nicht näheren Nachweises.

2. Dampffarben. Diese unterscheiden sich von den vorigen lediglich dadurch, dass nach dem Trocknen der aufgedruckten Tafelfarben die Einwirkung von Wasserdampf eingeschaltet wird. Der Dampf vervollständigt die Aehnlichkeit des Verfahrens mit der Krapp- oder Weissbodenmanier, indem derselbe das dort vorkommende Heissausfärben vertritt.

Das Aufgedruckte enthält also sowohl Beize als Farbstoff und Verdickungsmittel. Nach dem Trocknen werden die Stoffe, je nachdem es baumwollene oder wollene oder seidene sind, in verschiedenen Apparaten der Hitze des Wasserdampfes ausgesetzt, mit der Vorsicht in allen Fällen, dass der Dampf sich nicht auf dem Stoff verdichtet und die Farben zum Ausfliessen oder Verwischen bringt. Es dienen für baumwollene Stoffe hohle Blechcylinder von einer Länge, die der Stückbreite entspricht, auf der ganzen cylindrischen Fläche siebartig durchbrochen, am einen Ende geschlossen, am anderen mit einer Schraube versehen, vermittelst deren sie auf den Dampfkessel aufgeschraubt werden können. Diese werden zuerst drei- bis vierfach mit Flanell oder einem wollenen Drucktuch, dann mit weissem Baumwollentuch und gleichzeitig mit dem bedruckten Stoffe so umwickelt, dass letzterer auf beiden Seiten von dem weissen Stück bedeckt ist.

Es werden mehrere Stücke auf diese Weise aufgewickelt, zuletzt eine Lage von Flanell gegeben, zugeschnürt und nun der beladene Cylinder auf den Kessel geschraubt, aus dem durch Oeffnen eines Hahns Dampf in den Cylinder und durch die Sieblöcher zu dem Stoffe dringt. Andere Vorrichtungen, mit welchen grössere Mengen von Stoffen bewältigt werden können, sind der Dampfkasten oder die Dampfkammer. Die Stücke werden in einem rings mit Bretterwänden umschlossenen Raum entweder aufgehängt oder auf Holzwalzen aufgewickelt, die horizontal in ein Gestell gelegt in den Kasten eingeschoben werden. Bei allen diesen Vorrichtungen — es sind deren noch einige, deren Beschreibung wir ganz unterlassen — ist zu sorgen, dass die bedruckten Stellen der Stücke sich nicht direct einander berühren, und dass äussere Abkühlung möglichst abgehalten werde, um die Verdichtung des Dampfes auf den bedruckten Stoffen zu hindern. Seidentücher, Foulards, Wollteppiche, Chales unterliegen sämmtlich dieser Behandlung. Nach dem Dämpfen wird ausgewaschen, um das Verdickungsmittel zu entfernen.

Wir hätten können bei Aufzählung der mechanischen Hülfsmittel eines Apparates, der von den beschriebenen gänzlich abweicht, erwähnen, der schottischen Presse, da aber durch Anwendung derselben auch eine wesentlich andere Form der chemisch wirkenden Substanzen bedingt

wird, mag der Apparat und das Verfahren am besten hier anhangsweise besprochen werden.

Die schottische Presse hat das Eigenthümliche, dass mehrfach zusammengefaltete Stücke z. B. auf Taschentuchgrösse zwischen starken Metallplatten, die aber stellenweise in regelmässigen ein Muster bildenden Figuren durchbrochen sind, eingepresst werden, und dass man die Pigmente, Beizen, Aetzmittel im flüssigen Zustande durch Druck von oben, zuweilen gleichzeitig durch Luftverdünnung von unten, durch die Stofflagen hierdurchtreibt, die zwischen den correspondirenden Ausschnitten der beiden Platten liegen, also nicht zusammengedrückt sind, so dass diese gefärbt oder entfärbt werden, während die gepressten Stellen unberührt bleiben. Mit dem Färben hat dies Verfahren die Anwendung von Flüssigkeiten gemein, während es mit dem Druckverfahren darin zusammenfällt, dass die Farbablagerung eine stellenweise ist. *By.*

Zeuxit nannte Thomson [1]) ein fasriges Mineral von der Grube Huel Unity bei Redruth in Cornwall, welches nach seiner Analyse 33,48 Kieselsäure, 31,85 Thonerde, 26,01 Eisenoxydul, 2,46 Kalk, 5,28 Wasser enthält. Dasselbe ist braun bis grünlichbraun, glasartig glänzend, undurchsichtig, hat die Härte = 4,5 und das specif. Gewicht = 3,051. Vor dem Löthrohre schmilzt es für sich unvollkommen und giebt mit Borax ein dunkelbraunes Glas. *K.*

Zeylanit, syn. Pleonast und Nosean.

Zibeth ist der Name eines thierischen Secrets, welches von *Viverra Zibetha* Schreb. der asiatischen, und *Viverra Civetta* Schreb. der afrikanischen Zibethkatze kommt. Es sondert sich bei diesen Thieren aus besonderen Drüsen in eine Art Tasche ab, die zwischen dem Anus und den Geschlechtstheilen liegt und sich nach aussen hin öffnet. Das wilde Thier drückt die Masse von Zeit zu Zeit selber aus, bei dem gefangen gehaltenen nimmt man sie mit einem Löffel weg.

Der Zibeth bildet eine schmierige weiche, anfangs weisse mit der Zeit bräunlich und consistenter werdende Masse von eigenthümlich moschus- oder ambraähnlichem Geruch und widrig bitterem reizendem Geschmack. Er schmilzt leicht beim Erhitzen, entzündet sich und brennt mit hellleuchtender Flamme.

Durch Destillation mit Wasser erhält man daraus nach Boutron-Charlard [2]) ein flüchtiges Oel, das den Geruch bedingt. Das mit übergehende Wasser enthält kohlensaures Ammoniak. Kochendes Wasser zieht aus dem Zibeth eine braune extractartige Masse aus, die sich durch Bleiessig vollständig ausfällen lässt. Alkohol löst alsdann bei Digestionswärme ein Fett auf, dessen Stearin sich beim Erkalten abscheidet, während Elain nebst einer harzartigen Masse gelöst bleibt. Nach Verdunstung des Alkohols lässt sich letztere durch verdünnte Salzsäure ausziehen, das Elain bleibt zurück. Das Fett ist verseifbar und in Aether löslich. Der in Wasser und Alkohol unlösliche Antheil besteht aus einer thierischen in Kalilauge löslichen Substanz, welche

[1]) Dessen Outl. Vol. I, p. 320. — [2]) Journ. de Pharm. 1824 Bd. X, S. 537; Repert. f. d. Pharm. Bd. XXI, S. 394.

Boutron-Charlard Schleim nennt. Die Asche des Zibeths enthält kohlensaures und schwefelsaures Kali, phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd.

Früher wurde der Zibeth als Arzneimittel gebraucht, jetzt ist er fast obsolet.

Ein der Zibethkatze verwandtes Thier, welches in Amerika vorkommt, das Stinkthier, *Viverra Putorius*, hat unter dem Schwanze einen wallnussgrossen Beutel, aus welchem es wenn gereizt eine höchst stinkende Flüssigkeit ausspritzt. Diese ist bernsteingelb und besteht nach Lassaigne[1]) aus einer Mischung von flüchtigem stinkenden und fettem geruchlosen Oel, die sich durch Destillation mit Wasser scheiden lassen. Das mit destillirte Wasser enthält Schwefelammonium; das flüchtige Oel enthält 8 Proc. Schwefel. *Wp.*

Zickerde, in Ungarn Szek, heisst dort die durch Zusammenkehren der salzigen Auswitterungen erhaltene rohe Soda (s d. Art. Bd. VIII, S. 1).

Ziegelerz ist mehr oder weniger mit rothem oder braunem Eisenocher gemengtes erdiges bis dichtes Rothkupfererz, auch zum Theil der erdige Zinnober genannt worden. *K.*

Ziegelsteine s. unter Thonwaaren Bd. VIII, S. 802.

Ziegelsteinöl, *Oleum latericium*, syn. Philosophenöl (s. Bd. VI, S. 225).

Ziegelthee, Backsteinthee, s. unter Thee Bd. VIII, S. 647.

Ziegenbarteiche oder Ziegeneiche, *Quercus Aegilops*, deren Kelche als Valoniae von der Levante in den Handel kommen (s. unter Eiche 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 552).

Ziegenmilch s. unter Milch Bd. V, S. 280.

Ziegensäure, syn. Capronsäure.

Ziegentalg ist dem Rindstalg ähnlich, nur enthält es Glyceride der flüchtigen Fettsäuren; nach Joss enthält es 68 Stearin, 26 Margarin und 6 Elarin.

Zieger heisst in der Schweiz der nach Zersetzung der Milch durch das Lab noch gelöst bleibende Käsestoff, der erst auf Zusatz von Säure niederfällt. Schübler hatte früher angenommen, dass diese Substanz verschieden von Caseïn sei.

Zimmt s. Zimmtrinde.

Zimmt weisser s. Canella alba 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 726.

Zimmtbenziläther, syn. Cinnameïn (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 47).

1) Annal. de chim. et de phys. T. XVI. p. 384:. Schweigg. Journ. Bd. XXXII, S. 494.

Zimmtblätteröl wird aus den Blättern des ceylonischen Zimmts nach vorangegangener Maceration mit Salzwasser durch Destillation gewonnen. Es ist dem Nelken- und Pimentöl ähnlich, braun von Farbe, der Geschmack stechend. Specif. Gewicht = 1,053. Es reagirt sauer. Nach Stenhouse[1]) lässt es sich durch fractionirte Destillation in zwei Oele trennen. Das zuerst bei 160° bis 165° Uebergehende ist ein dem Cymen ähnlich riechender Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_{20}H_{16}$; specif. Gewicht = 0,862. Durch Schütteln des Zimmtblätteröls mit Kalilauge erhält man eine blättrig krystallinische Masse, eugensaures Kali, aus welchem die Eugensäure durch Schwefelsäure abgeschieden werden kann, nachdem der flüchtigere Kohlenwasserstoff durch längeres Erhitzen entfernt worden. *Wp.*

Zimmtblüthen, *Flores Cassiae*, *Clavelli Cinnamomi*, nennt man die als Gewürz dienenden unentwickelten Fruchtkelche von *Cinnamomum Loureirii* Nees, einer in Cochinchina und Japan heimischen, in China wahrscheinlich cultivirten Laurinee. Sie haben in der Gestalt einige Aehnlichkeit mit den Gewürznelken, sind kreiselförmig kurz gestielt, oben napfförmig ausgehöhlt, der sechszipflige Kelchrand schliesst den mehr oder weniger entwickelten Fruchtknoten ein. Die Farbe ist dunkelbraun, der Geruch und Geschmack aromatisch, weniger fein als beim Zimmt. Sie enthalten ein flüchtiges Oel, welches mit dem Oel des Ceylonischen Zimmts und der Zimmtcassie für identisch gehalten wird, abgesehen von geringen Verschiedenheiten im Geruch und Geschmack. *Wp.*

Zimmtblüthenöl s. Zimmtblüthen u. Cassiaöl.

Zimmtcassie, syn. *Cassia cinnamomea* (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 819).

Zimmtcassienöl, syn. Zimmtöl, chinesisches.

Zimmtöl, Ceylonisches Zimmtöl, *Oleum Cinnamomi*, ein flüchtiges Oel, welches aus der ceylonischen Zimmtrinde bereitet wird. Man weicht sie 24 Stunden in Salzwasser ein und destillirt aus einem Apparat mit niedrigem Helm. Der grösste Theil des Oels wird in Ceylon selbst gewonnen, man benutzt dazu den Rindenabfall. Nach Blanchet erhält man bei der Destillation ein Oel das leichter, und ein anderes das schwerer ist als Wasser, im käuflichen Oele sind diese beiden vereinigt.

Das Zimmtöl hat eine goldgelbe Farbe, die durch Rectification heller wird. In seiner Zusammensetzung und im chemischen Verhalten stimmt es so mit dem Cassiaöl überein, dass man beide für identisch halten muss. Nur Geruch und Geschmack sind beim Zimmtöl feiner. Auch im specifischen Gewichte und im Siedepunkt findet eine kleine Differenz statt, die sich aber dadurch erklären lässt, dass das Verhältniss des leichteren und schwereren Antheils im Zimmt- und Cassiaöl etwas verschieden ist. Specifisches Gewicht des Zimmtöls = 1,008, des Cassiaöls = 1,03 bis 1,09. Siedepunkt des ersteren bei 220° C., des letzteren bei 225° C. Im Uebrigen vergl. d. Artikel Cassiaöl 2te Aufl. Bd. II, 2, S. 820. *Wp.*

[1]) Pharmac. Journ. and Transact. Vol. XIV, p. 319 ff.

Zimmtöl, chinesisches oder **gemeines**, syn. **Cassiaöl** oder **Cassiablüthenöl** (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 820).

Zimmtöl, salpetersaures, syn. **salpetersaurer Cinnamylwasserstoff** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 67).

Zimmtrinde, ceylonische, Zimmt, *Cinnamomum Ceylonense s. acutum*, ist der von der äusseren Rinde befreite Bast des auf Ceylon cultivirten Zimmtbaums *Cinnamomum Ceylanicum* Nees, Familie der Laurineae. Mehrfach über einander gerollt, bildet derselbe fusslange federkieldicke Röhren von hellbrauner Farbe, die der Zimmtcassia sehr ähnlich sind und sich nur durch die grössere Dünne des Bastes und den feineren gewürzhaften Geruch und Geschmack davon unterscheiden. Der javanische Zimmt kommt von demselben Baume und weicht auch kaum merklich von dem ceylonischen ab.

Nach Vauquelin[1]) enthält der ceylonische Zimmt sehr viel flüchtiges angenehm riechendes Oel (s. d. Art. Zimmtöl), ein mit Aether ausziehbares Weichharz, eisengrünenden Gerbstoff, Gerbstoffabsatz, Gummi oder Schleim und Holzfaser. Buchner fand auch Benzoësäure darin, wahrscheinlicher ist jedoch ein Gehalt an Zimmtsäure. *Wp.*

Zimmtrindenöl s. **Zimmtöl.**

Zimmtsäure, syn. **Cinnamylsäure** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3. S. 51.

Zimmtsalpetersäure, syn. **Nitrocinnamylsäure** s. unter **Cinnamylsäure** (2. Aufl. Bd. II, 3, S. 58).

Zimmtschwefelsäure, Zimmtunterschwefelsäure, syn. **Sulfocinnamylsäure** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 60).

Zimom, s. **Zymom.**

Zinckenit, rhomboëdrischer Dystomglanz, Zinkenite, $PbS.SbS_3$, nach den Analysen H. Rose's[2]) und B. Kerl's[3]), des bei Wolfsberg am Harz vorkommenden Minerals, welches dünne bis nadelförmige Krystalle bildet. Die Krystalle sind rhombisch prismatisch und durch Zwillingsbildung scheinbar hexagonal, in der verticalen Richtung stark gestreift bis gefurcht, aufgewachsen, zu büschelförmigen Gruppen oder zu derben Massen mit stengliger Absonderung verwachsen, unvollkommen prismatisch spaltbar, haben unebenen bis muschligen Bruch, sind dunkelstahlgrau bis bleigrau, zuweilen bunt angelaufen, metallisch glänzend, undurchsichtig und ziemlich milde. Der Strich ist grau, die Härte = 3,0 bis 3,5, das specif. Gewicht = 5,3 bis 5,35. Beim Erhitzen decrepitirt der Zinckenit, giebt im Glasrohre schweflige Säure, weisse Dämpfe und ein theilweise flüchtiges Sublimat; vor dem Löthrohre schmilzt er leicht, giebt Antimondämpfe und lässt sich bis auf einen geringen meist eisen- und kupferhaltigen Rückstand verflüchtigen, wobei die Kohle nächst der Probe gelb, weiterhin

1) Journ. de pharm. 1817 T. III, Octbr; Repert. f. d. Pharm. Bd. VI, S. 2 u. 15. — 2) Pogg. Annal. Bd. VIII, S. 99. — 3) Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1853, S. 20.

weiss beschlägt. In Wasserstoff geglüht, verliert er nach Wöhler[1]) allen Schwefel und es bleibt Antimonblei zurück. Von Salzsäure wird er beim Erhitzen aufgelöst. *K.*

Zingiber, syn. Ingwer, *Radix zingiberis* (s. Bd. IV, S. 62).

Zink, Spiauter, *Zincum*. Ein zu den Erzmetallen gehörendes Element, Symbol Zn. Das Atomgewicht des Zinks ist 32,5 (406,5) nach den Bestimmungen von Axel Erdmann (vergl. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 512).

Das Zink kommt meistens vererzt vor, häufig als Galmei oder edler Galmei und als Zinkspath (kohlensaures Zink), oder als Galmei oder Kieselgalmei, Kieselzinkerz (kieselsaures Zink), als Zinkblende (Zinksulfuret), und als Rothzinkerz (natürliches Zinkoxyd s. Bd. VI, S. 911); erst in der neuesten Zeit ist Gediegen-Zink bei Victoria in Australien gefunden (Becker).

Die Zinkerze finden sich nicht selten; der Galmei, *Cadmia* oder *Tutia*, war seit den ältesten Zeiten zur Darstellung von Messing verwendet; schon Aristoteles deutet auf die Darstellung des Messing hin; Plinius spricht von der Verwendung der *Cadmia* zur Darstellung von Messing. Ob Dioscorides und Albertus Magnus schon das Zinkmetall gekannt haben ist sehr zweifelhaft; Basilius Valentinus gebrauchte zuerst im 15. Jahrhundert das Wort Zink; ob er aber damit das metallische Zink gemeint hat ist undeutlich. Paracelsus beschreibt das Zinkmetall zuerst, ohne aber seiner Darstellung zu erwähnen. Die Ansichten über das Zink blieben aber noch lange unsicher; Glauber gab zwar (1657) an, dass Galmei ein Zinkmineral sei; Kunkel (um 1700) sagt, dass der metallische Theil des Galmeies in das Kupfer gehe, und es zu Messing mache; erst um 1740 zeigten A. v. Swab und Marggraf, dass aus Galmei auch ohne Kupfer durch Reduction in verschlossenen Gefässen Zink erhalten werden könne; seit 1730 soll das Metall in England im Grossen gewonnen sein.

Das Zink kam früher besonders aus Ostindien, und der Name Spiauter (Boyle nennt es auch Spelter) scheint indischen Ursprungs zu sein (Kopp's Geschichte der Chemie).

Das Zink findet sich auch in der Asche einer Pflanzenart der *Viola calaminaria*, die auf Galmeihügeln in Rheinpreussen wächst (Braun[2]).

Das Zink wird im Grossen dargestellt durch Reduction des Oxyds mit Kohle und Verflüchtigung des metallischen Zinks (s. Zink, Gewinnung). Das käufliche Zink ist nie rein, es enthält fast immer Kadmium, dann Eisen, Blei, Mangan, Kupfer, Zinn, Antimon, zuweilen Kobalt und Nickel; dann enthält es sehr häufig Arsen, Schwefel und Spuren Kohle (s. bei Zink, Gewinnung).

Aus dem käuflichen Zink lässt sich reines Zink durch fractionirte Destillation darstellen; dabei entweichen mit den ersten Theilen Zink die flüchtigeren Gemengtheile Kadmium und Arsen; wird die Destillation nicht zu weit fortgesetzt, so bleiben die weniger flüchtigen fremden Metalle im Rückstand.

Das käufliche Zink kann auch durch Schmelzen mit Salpeter oder mit Schwefel gereinigt werden. Nach Meillet werden 4 Thle. gekörntes Zink mit 1 Thl. Salpeter in einem Tiegel geschichtet, so dass

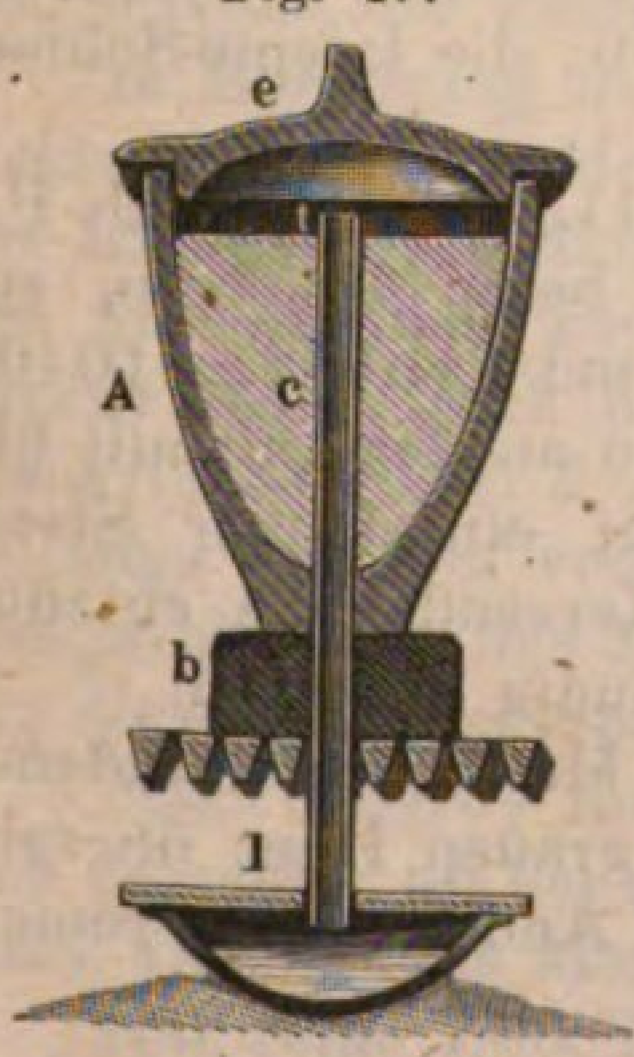
[1]) Poggend. Annal. Bd. XLVI, S. 155. — [2]) Pharm. Centralbl. 1854, S. 172.

sich zu oberst Salpeter befindet; man erhitzt bis zur Entzündung und zum Schmelzen des Zinks; danach wird die Schlacke abgenommen, und das Metall ausgegossen, das jetzt frei von Eisen und Arsen ist.

Eine andere Reinigungsmethode gründet sich darauf, dass die meisten fremden Metalle, nicht aber das Zink, sich beim Schmelzen mit Schwefel verbinden; rührt man unter schmelzendes Zink Schwefel mittelst eines mit Fett bestrichenen hölzernen Stabes, oder rührt man Schwefel und Kohle ein, so werden die fremden Metalle bei sorgfältigem Umrühren grösstentheils in Schwefelmetalle verwandelt, die auf der Oberfläche eine Haut bilden, und so abgezogen werden können; das so gereinigte Zink enthält aber immer noch etwas Eisen (Bonnet. Schwake).

Um ganz reines Zink zu erhalten, ist die einzige Methode, auf nassem Wege dargestelltes reines Zinkoxyd mit Kohle in einer Retorte zu reduciren, und bei heller Rothglühhitze zu destilliren; man wendet hierzu Retorten von Porcellan, gewöhnlich von Graphit oder feuerfestem Thon an; der Hals der Retorte muss fast gerade herabhängen; das im Hals der Retorte sich verdichtende Metall muss von Zeit zu Zeit losgestossen werden; Wittstein destillirte so 3 bis 4 Pfd. Zink in einem Windofen mit aufgesetztem Dom in 3 bis 4 Stunden. Jacquelain [1]) destillirt das Zink aus Porcellanröhren in einem Strom von trockenem und reinem Wasserstoff. Man erhält auch metallisches Zink beim Glühen von Zinkoxyd in Wasserstoffgas; nur muss hier nach Deville [2]) der Gasstrom sehr lebhaft sein, weil sonst das gebildete Wasser wieder durch Zink zersetzt, und so Zinkoxyd regenerirt wird, welches auf diese Weise krystallisirt erhalten wird. Das Zink setzt sich im kälteren Theil der Röhre an. Berzelius bringt das Gemenge von Zinkoxyd und Kohle in einen Tiegel Fig. 47, durch dessen Boden *b* ein oben und unten offenes Thonrohr *c* bis nahe an den oberen Rand des Tiegels dicht eingekittet ist; nachdem der Tiegel mit einem Deckel *e* luftdicht verschlossen ist, wird erhitzt, wobei die Zinkdämpfe dann durch das Rohr nach unten entweichen (*destillatio per descensum*), und sich hier in einer untergestellten Schale mit Wasser sammeln.

Fig. 47.



Das reine destillirte Zink enthält nach Briegleb und Geuther Spuren von Stickstoff.

Das Zink ist weiss mit einem geringen Stich ins Bläuliche; es hat ein grobblättrig krystallinisches Gefüge; wird es vorsichtig bei eben zureichender Hitze geschmolzen, so ist es nach dem raschen Erstarren kleinkörnig. Wird das eben geschmolzene Zink in Schachteln von schwer verbrennlichem Papier gegossen und nach dem ruhigen Stehen, wenn die Krystalle sich gebildet haben, das übrige Metall abgegossen, so zeigen sich grosse flache vollkommen ausgebildete hexagonale Prismen, die senkrecht zur Hauptaxe spaltbar sind. Da das eben erkaltete Zink sehr brüchig ist, so

1) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VII, p. 199.
2) Ibid. T. XLIII, p. 477; Pharm. Centralbl. 1855, S. 416.

braucht man es nur fallen zu lassen, damit sich die Krystalle ablösen (Stolba[1]). Es krystallisirt in hexagonalen Formen (Nöggerath[2]); im Wasserstoffstrom destillirt bildet es Pentagonal-Octaëder (Nicklès[3]); auch Rose[4]) fand später, dass Zink im regulären System krystallisire; Cooke[5]) giebt an, dass Zink mit Arsen in nicht äquivalentem Verhältniss in Octaëdern krystallisirt; das Metall ist also dimorph.

Das metallische Zink hat ein specifisches Gewicht von 7,0 bis 7,2; das specifische Gewicht des käuflichen Metalls ist weil es Höhlungen einschliesst etwa 6,9; das gewalzte Metall ist 7,2.

Das Zink ist ziemlich hart; es lässt sich schwierig feilen; es ist spröde und zerbricht leicht unter dem Hammer in der Richtung der Blätterdurchgänge; bei sehr behutsamem Druck ist es bei gewöhnlicher Temperatur etwas dehnbar; zwischen 100° und 150° C. ist es hämmerbar und lässt sich dann zu Blech auswalzen; es lässt sich bei dieser Temperatur auch zu Draht ziehen; bei 200° C. ist es sehr spröde, so dass es sich in einem heissen Mörser bei dieser Temperatur zu Pulver zerstossen lässt; zerreibt man das geschmolzene Metall in einem Kessel mit einer Keule, so erhält man es daher als Pulver. Nach Bolley[6]) hat die Temperatur, bei welcher das Metall geschmolzen war, wesentlichen Einfluss auf seine Dehnbarkeit; vor dem Ausgiessen stark erhitzt ist es spröde; wird es bei möglichst niederer Temperatur geschmolzen, so ist es nach dem Erstarren dehnbar.

Die lineare Ausdehnung von gehämmertem Zink zwischen 0° und 100° C. ist nach Calvert, Johnson und Löwe = 0,001298; bei gegossenem Zink ist sie grösser, bei einer vertical gegossenen Zinkstange = 0,002669; bei einer horizontal gegossenen Stange, wo die Blätterdurchgänge anders zur Längsrichtung liegen = 0,002167; Mitscherlich giebt die Ausdehnung von Zinkblech zwischen 0° und 100° C. zu $^1/_{322}$ an; nach Kopp beträgt die cubische Ausdehnung von 0° bis 100° C. = 0,008.

Calvert und Johnson fanden das Wärmeleitungsvermögen von gegossenem Zink = 62,8, von gewalztem Zink = 64,1 (das von Silber = 100). Das elektrische Leitungsvermögen ist nach Matthiessen (Silber bei 0° = 100) bei 17,6° = 27,39. Nach Person ist die specifische Wärme im starren Zustande = 0,0956; die latente Schmelzwärme = 28,13.

Das Zink schmilzt bei 412° C. nach Daniell, 415° C. nach Person, 374° C. nach Morveau; es zieht sich beim Erstarren stark zusammen; der Siedepunkt ist nach Deville[7]) und Troost = 1040° C.

Das Zink verbrennt bei heller Rothglühhitze an der Luft mit bläulicher oder grünlicher hellleuchtender Flamme; ein dünner Streifen von ganz feinem Zinkblech verbrennt an der Kerzenflamme entzündet an der Luft mit heller Lichtentwickelung vollständig zu Oxyd.

Das Zink verliert bald an der Luft seinen Metallglanz, indem es sich auf der Oberfläche oxydirt und mit einer grauen Haut überzieht, welche nach Berzelius ein Suboxyd ist, nach Anderen ein Gemenge

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 122; Schweiz. Zeitschr. 1863, S. 129. — 2) Poggend. Annal. Bd. XXXIX, S. 324. — 3) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXII, p. 37. — 4) Berlin. Akad. Ber. 1852, S. 26; Poggend. Annal. Bd. CVII, S. 448. — 5) Sillim. Amer. Journ. [2.] Vol. XXXI, p. 91; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 479. — 6) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 294. — 7) Compt. rend. T. XLIX, p. 239; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 43.

von Metall mit Oxyd oder mit basisch-kohlensaurem Zinkoxyd. Diese Haut schützt das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation, indem sie sehr fest anhängt und vom Regenwasser wenig gelöst und kaum abgespült wird; Pettenkofer fand diese Haut bei Metall, welches 27 Jahr als Bedachung gedient hatte, nur 0,01 Millim. dick, oder auf 1 Quadratfuss Bayer. (= 0,08518 □Meter) Oberfläche hatten sich etwa 8,4 Grm. Zink oxydirt; die Hälfte des gebildeten Oxyds etwa war durch die atmosphärischen Niederschläge fortgeführt, die andere Hälfte auf dem Blech zurückgeblieben.

Bei Gegenwart von etwas Wasser von Luft und Kohlensäure rostet das Zink leicht, indem es sich mit einem weisslichen Ueberzug von basisch-kohlensaurem Zink bedeckt.

Das Zink bringt in siedendem Wasser eine schwache Zersetzung hervor; stärker als reines Zink wirkt Zink mit Antimon legirt.

In der Glühhitze zersetzt reines Zink das Wasser; Zinkoxyd wird umgekehrt durch Wasserstoff reducirt (s. bei Zinkoxyd); es findet hier also auch reciproke Verwandtschaft statt. Die Zersetzung des Wassers erfolgt bei Gegenwart von Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure aber auch Essigsäure, Weinsäure u. s. w. schon bei gewöhnlicher Temperatur; die gleiche Zersetzung wie Wasser erleiden Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff u. s. w. Das Zink tritt hier bei den Sauerstoffsäuren, wie bei den Wasserstoffverbindungen des Chlors u. s. w. an die Stelle des Wasserstoffs:

$$S\,H\,O_4 + Zn = S\,Zn\,O_4 + H; \text{ oder } H\,Cl + Zn = Zn\,Cl + H.$$

Früher nahm man als Grund für die Zersetzung des Wassers bei Gegenwart von Säuren die prädisponirende Verwandtschaft des Zinkoxyds zur Säure an (s. Verwandtschaft Bd. IX, S. 237). Reines Zink löst sich äusserst langsam in verdünnter Schwefelsäure, ungleich langsamer als gewöhnliches käufliches Zink, welches Blei Eisen und andere fremde Metalle enthält.

Lässt man Zink in eine concentrirte Zinkchloridlösung tauchen, über welche Wasser geschichtet ist, so bedeckt es sich am untern Theil mit grauen Warzen von metallischem Zink, während an der Berührungsgrenze der Flüssigkeiten viel Zink gelöst wird (Hiller).

In Berührung mit Platin, Silber, Kupfer mit Arsen und anderen elektronegativeren Metallen löst es sich schneller als für sich. Unreines amalgamirtes Zink löst sich dagegen sehr langsam (Anwendung zu den galvanischen Elementen); man hat diese Wirkung des Amalgamirens der dadurch hervorgebrachten Homogenität der Oberfläche zugeschrieben; nach d'Almeida löst sich das amalgamirte Zink aber so lange leicht in verdünnter Säure, bis durch die adhärirenden Wasserstoffgasbläschen das Metall mit einer schützenden Oberfläche überzogen ist; dieselbe Erscheinung zeigt sich nach ihm auch bei polirtem Zink.

Nach Bolley löst auch bei hoher Temperatur geschmolzenes Zink sich schneller als bei niedrigerer Temperatur geschmolzenes Metall; und rasch abgekühltes Metall löst sich schneller als langsam erstarrtes.

Das reine Zink löst sich vollständig in verdünnter Schwefelsäure, das unreine Zink hinterlässt Kohle, Bleisalz besonders als Bleioxydulsalz zuweilen etwas Schwefelkupfer. Der sich entwickelnde Wasserstoff ist rein bei reinem Zink und reiner Säure, bei käuflichem Zink enthält er Schwefelwasserstoff Arsenwasserstoff zuweilen etwas Kohlenwasserstoff.

Zink löst sich in Salpetersäure wie in salpetersaurem Zinkoxyd

unter Bildung von salpetrigsaurem Zinkoxyd (Vogel und Reischauer). In Alaunlösung löst sich Zink kaum in der Kälte, leichter in der Wärme oder in Berührung mit Platin; es scheidet sich hierbei basisches Thonerdesalz ab.

Das Zink als elektropositives Metall fällt aus den Salzen der meisten schweren Metalle diese metallisch, so Arsen Antimon Zinn Kadmium Kupfer Blei Silber u. s. w.; bei Auflösung von unreinem Zink gehen daher die genannten Metalle nicht in Lösung, so lange Zink ungelöst bleibt; daher die Erscheinung, dass Zink in Berührung mit diesen Metallen sie vor Auflösung schützt, ein Verhalten welches angewendet ist um die genannten Metalle vor Oxydation zu schützen; so hat man das Kupfer der Schiffsbeschläge, eiserne Siedpfannen u. dgl. durch Anbringen von metallischem Zink vor Rosten mit Erfolg zu schützen gesucht; das Ueberziehen von Eisen mit Zink wirkt daher nicht bloss mechanisch sondern galvanisch (daher „Galvanisiren" des Eisens s. Verzinken S. 266). Auf der andern Seite wird natürlich das Zink schneller oxydirt, wenn es mit fremden Metallen in Berührung ist (s. oben); daher Zinkblech um so leichter rostet, wenn es mit Eisen Kupfer u. dgl. in Berührung ist.

Wird Zinkstaub mit den trockenen Chloriden von Antimon, Wismuth, Platin oder Palladium und etwas Wasser gemengt, so findet Reduction unter Erhitzung statt.

Taucht man blankes Zinkblech in eine saure Kupferoxydlösung so schlägt sich das Kupfer als sammetschwarzer Ueberzug auf dem Zink nieder, dieser besteht nach Pettenkofer aus ungefähr 60 Kupfer mit 40 Proc. Zink; Böttger benutzt deshalb eine Lösung von 2 Thln. krystallisirtem salpetersauren Kupferoxyd und 3 Thln. krystallisirtem Kupferchlorid in 64 Thln. Wasser und 8 Thln. Salpetersäure von 1,1 specifischem Gewichte, um Zink mit einem schwarzem Ueberzug von Kupfer zu bedecken; wird das Zinkblech nach dem Eintauchen in die Flüssigkeit sogleich mit vielem Wasser abgewaschen, so haftet der schwarze Ueberzug nach dem Trocknen sehr fest. Man kann diese Lösung zum Schreiben auf Zinkblech für Etiquetten bei Pflanzen u. dgl. benutzen. Aetzt man das so beschriebene Zinkblech mit verdünnter Salpetersäure (1 Thl. Säure von 1,2 specif. Gewicht auf 8 Thle. Wasser) so löst sich nur das blanke Zink, und man erhält die Schriftzüge erhaben (Böttger[1]).

Zink fällt aus einer sauren Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Quecksilberoxyd oder aus neutralem Quecksilberchlorid das Quecksilber vollständig, ohne sich mit Quecksilber zu verbinden; bei Zusatz von Salzsäure amalgamirt sich das Zink leicht. Zink reducirt auch salpetersaures Quecksilberoxydul, aber nicht das schwefelsaure Salz oder Quecksilberchlorür (H. Rose).

Das Zink löst sich auch in wässerigen Alkalien unter Wasserstoffentwickelung, um so leichter, wenn es in Berührung mit fremden Metallen Platin Eisen u. s. w. ist.

Das Zink reducirt auch beim Schmelzen manche Metalloxyde wie Chromoxyd u. a. Beim Glühen in einer Atmosphäre von Wasserstoff reducirt Zinkdampf Chlorsilicium und Fluorbor und auch Chlorbarium, letzteres unvollständig (Berketoff). Poumarède[1]) reducirt die Chloride und Fluoride fast aller Metalle durch Zinkdampf. Zink zersetzt bei sehr hoher Temperatur die Kohlensäure Zinkoxyd bildend;

1) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 496.

bei etwas niedrigerer Temperatur reducirt Kohle das Zinkoxyd (s. S. 908).

Das Zink findet eine ausgedehnte Anwendung besonders in der Form von Blech zum Bedecken von Dächern, zur Darstellung von Gefässen aller Art weil es viel weniger leicht als Eisen durch Rost zerstört wird; ferner dient es zur Gewinnung von Zinkweiss (Zinkoxyd), zur Darstellung verschiedener Legirungen wie Messing, Bronze, Neusilber u. s. w. zum Verzinken (Galvanisiren) von Eisen; dann zur Darstellung von pharmaceutischen Präparaten wie Zinkoxyd (*Zincum oxydatum* u. a. m.). Bei der Verwendung des Zinks für technische Zwecke ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass es sich bei Temperaturwechsel stark ausdehnt oder zusammenzieht, und dass es in der Kälte besonders spröde ist; ferner darauf dass es in Berührung mit fremden Metallen wie Eisen Kupfer u. s. w. leicht rostet; dass es auch bei Gegenwart von Wasser allein, von Branntwein Wein Milch u. dgl. leicht rostet und dass die Salze giftig sind; nur in Berührung mit reinem Baumöl soll es unverändert bleiben (Schäuffele).

Das Zinkblech muss daher Spielraum haben, um sich ausdehnen oder zusammenziehen zu können; es darf nur mit Nägeln von Zink oder von stark verzinktem Eisen genagelt werden; auf feuchtem Holz rostet es leicht; das Metall darf nicht zu Gefässen verwendet werden, wo es mit Nahrungsmitteln, Trinkwasser u. dgl. in Berührung kommt.

Das Zink dient in den Laboratorien besonders zur Darstellung von Wasserstoff; hierfür wie für pharmaceutische Zwecke muss es häufig chemisch rein sein; es muss sich vollständig und ohne Rückstand in verdünnter Säure lösen; ein Rückstand zeigt fremde Bestandtheile besonders Kohle Kupfer Blei an; die Lösung darf weder Eisen noch Mangan oder Kadmium enthalten; hat man etwas Zink ungelöst zurückgelassen, so bleiben die fremden Metalle ausser Eisen und Mangan im Rückstand (s. unter Zinkoxyd); das entwickelte Wasserstoffgas muss rein namentlich frei von Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff sein; es darf in Silberlösung geleitet weder Schwefelsilber noch metallisches Silber (letzteres durch Einwirkung von Arsenwasserstoff gebildet) abscheiden, und längere Zeit durch eine glühende Röhre geleitet darf sich kein Beschlag von Arsen bilden. Schäuffele fand in 1 Kilogr. Zink aus Frankreich 0,00426 Grm. Arsen; aus Schlesien 0,00097 Grm.; von Vielle Montagne 0,00062 Grm.; von Corfoli 0,00005 Grm. Arsen.

Da das Zink sich nicht gut durch Feilen oder Rosten u. dgl. verkleinern lässt, so wird es granulirt oder gekörnt, indem man es schmilzt und in einem dünnen Strahl in kaltes Wasser giesst, während dieses mittelst eines Besens tüchtig umgerührt wird. *Fe.*

Zink, Erkennung und Bestimmung. Das metallische Zink ist leicht erkennbar durch die bläulichweisse Farbe, seine Sprödigkeit, die Flüchtigkeit vor dem Löthrohre auf der Kohle unter Bildung von einem Beschlag von Zinkoxyd, der in der Hitze gelb nach dem Erkalten weiss ist. Die Eigenschaft beim Erhitzen gelb beim Erkalten wieder weiss zu werden charakterisirt das reine Zinkoxyd, welches für sich feuerbeständig ist, durch Glühen mit Kohle aber zu flüchtigem und brennbaren Zinkmetall reducirt wird. Die Zinksalze sind in Wasser oder in Säuren löslich; die in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich in Schwefelsäure oder Salzsäure, wie in Salpeter-

[1]) Compt. rend. T. LVIII, p. 590.

säure. Besonders auszeichnend für diese Salze ist das Verhalten gegen reine Alkalien und Ammoniak, welche weisses Zinkoxydhydrat fällen, es im Ueberschuss aber leicht lösen; aus dieser Lösung fällt Schwefelwasserstoff weisses Schwefelzink, das sich leicht in verdünnten Mineralsäuren aber nicht in Essigsäure oder Alkali löst. Die Zinksalze werden auch durch kohlensaure Alkalien gefällt; kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss löst den Niederschlag wieder auf, doch scheidet sich beim Kochen der Lösung wieder Zinkoxyd ab.

Die kohlensauren Erdalkalien fällen die Zinksalze nicht in der Kälte und erst bei anhaltendem Kochen vollständig.

Aus der Lösung von schwefelsaurem Zink fällt Silberoxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur das Zinkoxyd vollständig; kohlensaures Silber bringt die Fällung erst nach längerem Kochen ziemlich vollständig hervor (H. Rose).

Schwefelwasserstoff fällt aus einer neutralen Lösung von salpetersaurem oder schwefelsaurem Zink oder von Chlorzink etwas Schwefelzink, um so mehr je verdünnter die Lösung ist; war die Lösung des Salzes zuerst mit hinreichend freier Säure versetzt, so bildet sich kein Niederschlag. Aus gelöstem essigsauren Zink fällt Schwefelwasserstoff selbst bei Gegenwart freier Essigsäure alles Zink; freie unorganische Säuren verhindern die Fällung. Schwefelammonium fällt die neutralen Zinksalze vollständig. Das Schwefelzink ist rein weiss, bei Gegenwart von Spuren Eisen Kobalt oder Nickel aber schmutzig grau oder schwarz. Galläpfeltinctur fällt die reinen Zinksalze nicht; bei Gegenwart von Eisen tritt eine bläuliche Färbung ein; durch Rhodankalium bei Gegenwart von Eisenoxyd eine röthliche Färbung.

Vor dem Löthrohr geben die Zinkverbindungen mit Soda in der inneren Löthrohrflamme einen nach dem Erkalten weissen Beschlag auf der Kohle; Zinkoxyd giebt mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet in der äusseren Flamme eine grüne Verbindung.

Quantitative Bestimmung von Zink. Bei der quantitativen Analyse wird das Zink entweder als Zinkoxyd, häufig als Schwefelzink gewogen.

Verbindungen von Zink mit flüchtigen organischen Säuren so wie mit Kohlensäure oder Salpetersäure, hinterlassen beim Glühen an der Luft reines Zinkoxyd. Schwefelsaures Zinkoxyd wird beim Glühen nicht vollständig zersetzt.

Aus gelösten Zinksalzen fällt man das Metall als basisches Carbonat; man erhitzt die mässig verdünnte Lösung bis fast zum Kochen und setzt dann allmälig kohlensaures Natron zuletzt im Ueberschuss hinzu, kocht einige Minuten, decantirt nach dem Absetzen durch ein Filter, kocht einige Mal mit Wasser nach dem jedesmaligen Decantiren aus, und wäscht zuletzt den Niederschlag auf dem Filter mit kochendem Wasser aus.

Enthält die Zinklösung Ammoniaksalze, so ist es nothwendig so lange zu kochen als noch Ammoniak entweicht, oder besser die Lösung nach dem Zusatz von kohlensaurem Natron kochend zur Trockne zu verdampfen, und nach dem Auflösen dann wie angegeben zu verfahren.

Die von dem kohlensauren Zink abfiltrirte Flüssigkeit ist jedenfalls durch Zusatz von Schwefelammonium und etwas Salmiak auf etwaigen Zinkgehalt zu untersuchen; es entsteht hier nach mehreren Stunden jedenfalls noch ein Niederschlag von wenigen Flocken Schwefelzink.

Der Niederschlag wird nach dem Trocknen möglichst vollständig von dem Filter getrennt in einen Platintiegel gebracht, das Filter wird für sich an einem Platindraht langsam an der Luft verbrannt, die Asche auch in den Tiegel gebracht, worauf die Masse heftig geglüht wird, um Kohlensäure und Wasser auszutreiben.

Das Zinkoxyd wird durch Auskochen mit Wasser auf einen Gehalt an Alkalisalz, durch Auflösen in Salzsäure auf etwa beigemengte Kieselerde untersucht.

Die Bestimmung des Zinks als Zinkoxyd fällt leicht etwas zu niedrig aus, weil jedenfalls eine Spur Zink nicht gefällt wird, und weil beim Glühen des Filters etwas Zinkoxyd reducirt und dann als Zink verflüchtigt werden konnte.

Häufig wird das Zink als Schwefelzink gefällt; enthält die Lösung nur Essigsäure, so kann das Zink mit Schwefelwasserstoff vollständig gefällt werden. Enthält die Zinklösung eine Mineralsäure auch nur in geringer Menge so wird die verdünnte Flüssigkeit in einem Kolben mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction versetzt (nach Fresenius wird zugleich Salmiaklösung zugemischt); man fügt nun farbloses oder schwach gelbliches Schwefelammonium zu; der mit der Flüssigkeit nöthigenfalls durch Zufügung von etwas Wasser angefüllte Kolben bleibt an einem warmen Ort 12 bis 24 Stunden stehen, bis der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat; würde er gleich auf das Filter gebracht, so würde er dasselbe wegen seiner schleimigen Beschaffenheit schnell verstopfen. Man giesst die über dem Schwefelzink stehende Flüssigkeit ab, füllt den Kolben wieder mit Wasser an, und wiederholt dieses noch zwei Mal; der Niederschlag wird dann auf ein Filter gebracht, und hier bei Luftabschluss ausgewaschen; zum Auswaschen wird das Wasser mit etwas Schwefelammonium versetzt, zuerst auch noch mit Chlorammonium. Das ausgewaschene Schwefelzink wird noch feucht mit dem Filter in einem Becherglas mit verdünnter Salzsäure erwärmt, und wenn aller Schwefelwasserstoff entwichen ist, fällt man aus der Lösung basisch-kohlensaures Zink nach der angegebenen Methode.

Das Schwefelzink kann auch als solches gewogen werden; zu dem Ende lässt man den Niederschlag an der Luft trocknen, bringt ihn nebst der Asche des Filters in einen Porcellantiegel, bestreut den Inhalt mit Schwefelpulver, leitet in den Tiegel durch einen durchbohrten Deckel trockenes Wasserstoffgas und erhitzt zuerst gelinde, zuletzt bei starker Rothglühhitze; man lässt die Masse dann im Wasserstoffstrom erkalten, und wägt das Schwefelzink ZnS.

Man kann auch reines oder kohlensaures Zink durch Glühen mit Schwefel in Wasserstoffgas in der angegebenen Weise in Schwefelzink verwandeln und als solches bestimmen; nur muss ein Ueberschuss von Schwefel angewendet werden, um die Reduction von Zink zu verhindern (H. Rose[1]).

Das Zink lässt sich auch volumetrisch bestimmen, welche Bestimmungsmethode besonders für Untersuchung von Zinkerzen von Bedeutung ist. Hierzu wird das Zinkerz (etwa 1 Grm.) in Königswasser oder nach dem Rösten in Salzsäure gelöst, die Lösung wird mit Ammoniak neutralisirt, dann mit einem Gemenge von 3 Thln. Ammoniak und 1 Thl. kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt und nun

[1]) Pogg. Annal. Bd. CX, S. 128.

mit titrirter Einfach-Schwefelnatriumlösung ausgefällt; man wendet am besten krystallisirtes Schwefelnatrium an, und titrirt die Lösung jedes Mal gegen reines Zinksalz (schwefelsaures Zinkoxyd-Kali). Als Indicator setzt man der Zinklösung einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu; die Beendigung der Reaction lässt sich dann an der Bildung von schwarzem Schwefeleisen erkennen (Schaffner[1]). Streng[2]) wendet hierzu Eisenoxydhydrat in der Weise an, dass er ein kleines Stück Druckpapier zuerst mit Eisenchlorid und dann mit Ammoniak befeuchtet, und so mit Platindraht beschwert in das Glas bringt, wo das Papier sich an der unteren Glasfläche anlegt; beim Zusatz von Schwefelnatrium zeigt sich dann das Ende der Reaction nach ihm deutlich daran, dass das Papier sich zuerst grünlich und allmälig schwarz färbt. C. Mohr[3]) erkennt das Ende der Reaction, indem er einen Tropfen Nitroprussidnatrium auf Filtrirpapier bringt, und daneben einen Tropfen der Zinklösung; lässt man beide Tropfen in einander fliessen, so zeigt sich an den Rändern bei Ueberschuss von Schwefelnatrium sogleich die rothe Färbung.

Fr. Mohr[4]) erkennt den Punkt, wenn freies Schwefelnatrium in der Flüssigkeit, daran, dass er auf ein Stück Filtrirpapier zuerst eine alkalische Bleilösung dann einen Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit bringt; wo sich an den zusammenfliessenden Rändern sogleich ein schwarzer Streif zeigt, wenn nur eine Spur freies Schwefelnatrium vorhanden ist. Groll[5]) erkennt den Ueberschuss von Schwefelnatrium, indem er einen Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porcellanplatte mit einem Tropfen Nickelchloridlösung zusammenbringt.

Enthält die Zinklösung Kupfer, so fällt Schwefelnatrium aus der ammoniakalischen Lösung zuerst alles Kupfer; dieser Punkt wird leicht an dem Verschwinden der blauen Farbe erkannt. Falls die Zinkerze Blei oder Mangan enthalten, so scheiden sich diese Metalle (auch Kalk und Magnesia) ab, wenn die saure Lösung mit reinem oder kohlensaurem Ammoniak übersättigt und etwas gelöstes salpetersaures Natron zugesetzt wird; das Filtrat giebt dann mit Schwefelnatrium weisses Schwefelzink (Stadler[6]). Das Blei kann auch aus der ammoniakalischen Lösung durch schwefelsaures Kali, Mangan durch Brom, oder unterchlorigsaures Natron abgeschieden werden.

Kieffer fällt die saure Zinklösung mit einer titrirten Lösung von Ferridcyankalium bis zum Ueberschuss, was erkannt wird, indem ein Tropfen der Flüssigkeit neben einem Tropfen Eisenoxydullösung auf ein Filtrirpapier gebracht wird so dass die Ränder in einanderfliessen; hier zeigt sich bei vollendeter Fällung also bei freiem Ferridcyankalium eine blaue Färbung. Die Ferridcyankaliumlösung ($^1/_{10}$ Lösung) muss empirisch titrirt werden, da die Zersetzung nicht so einfach ist; Mohr wandte zum Titriren eine Lösung von schwefelsaurem Zinkoxyd-Kali an, welche 10,000 Grm. Zink im Liter enthält. — 33,3 C.C. des Ferridcyankalium entsprechen nach dem Versuch 0,100 Grm. Zink, nach der Rechnung die einfache Zersetzung angenommen sind sie entsprechend 0,108 Grm. Zink.

C. Mohr[7]) bestimmt das Zink indem er dessen Lösung mit Essig-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXL, S. 114; Bd. CXLIII, S. 263. — [2]) Ebendas. Bd. CLII, S. 124. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 113. — [4]) Lehrb. d. Titrirmethode 2. Aufl., S. 377. — [5]) Fresenius' Zeitschrift f. analyt. Chem. 1862, Bd. I, S. 21. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XCI, S. 318. — [7]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 113; Lehrb. d. Titrirmethode 2. Aufl., S. 268.

säure versetzt und einer frisch bereiteten Lösung von Ferridcyankalium bis letzteres im Ueberschuss ist, was sich an dem Verhalten eines Tropfens der Flüssigkeit gegen Eisenoxydullösung erkennen lässt, man setzt dann Jodkalium und etwas Stärkekleister hinzu, worauf man mit zehntel-unterschwefligsaurem Natron titrirt, bis die blaue Jodstärke verschwunden ist. Die Reaction ist hier folgende; das durch Zersetzung des Zinksalzes erhaltene Ferridcyanzink zersetzt sich mit Jodkalium in Ferrocyankalium und freies Jod:

$$\underbrace{2(3\,Zn\,.\,Cfdy)}_{\text{Ferridcyanzink}} + 2\,KI = \underbrace{3(2\,Zn\,.\,Cfy)}_{\text{Ferrocyanzink}} + \underbrace{2\,K\,.\,Cfy}_{\text{Ferrocyankalium}} + 2\,I.$$

2 Aeq. Jod (254 Grm.) entsprechen daher 6 Aeq. Zink (6 × 32,5 = 195,0); 1,000 Grm. Jod entspricht daher 0,76771 Grm. Zink.

Nach Fr. Mohr zeigt diese Methode zuweilen Unregelmässigkeiten.

Schwarz [1]) hat ein Verfahren angegeben, nach welchem das Zink zuerst als Schwefelzink gefällt, und dann noch feucht mit überschüssigem Eisenchlorid digerirt wird; unter Abscheidung von Schwefel entsteht hier neben Zinkchlorid auch Eisenchlorür:

$$ZnS + Fe_2Gl_3 = Zn\,Gl + S + 2\,Fe\,Gl;$$

die Menge des letzteren Salzes wird dann durch Titriren mit übermangansaurem Salz bestimmt; 2 Aeq. Eisen (56 Grm.) entsprechen 1 Aeq. Zink (32,5 Grm.); 1,000 Grm. Eisen entspricht daher 0,580357 Grm. Zink.

Von den Metallen, welche aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, wie Blei u. a. lässt sich das Zink durch dieses Reagens trennen, doch soll diese Trennungsmethode in manchen Fällen nicht ganz genau sein, indem hier leicht auch etwas Schwefelzink mit niederfällt, vielleicht nur wenn nicht genug freie Säure vorhanden ist. So soll auch Zink aus Blei haltender Lösung mittelst Schwefelwasserstoff gleichzeitig mit dem Blei gefällt werden; Rose [2]) fällt daher solche Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Alkohol ($^1/_6$ bis $^1/_8$ Vol. der Lösung), wodurch dann alles Bleisulfat aber nicht das Zinksulfat gefällt wird.

Dass aus einer Kupfer-Zinklösung mittelst Schwefelwasserstoff neben Schwefelkupfer auch Schwefelzink niederfalle, ist besonders von Rivot und Bouquet [3]) behauptet, und diese Angabe ist von Flajolot [4]), Calvert [5]) u. A. bestätigt; Spirgatis [6]), Grundmann [7]) u. A. geben dagegen an, dass bei hinreichend freier Säure kein Schwefelzink mit dem Kupfer niederfalle; je verdünnter die Flüssigkeit ist, desto mehr freie Säure muss vorhanden sein. Flajolot [8]) versetzt eine solche gemischte Lösung, welche am besten nur Schwefelsäure enthält, nachdem sie zum Sieden erhitzt ist, mit gelöstem unterschwefligsauren Natron, so lange noch schwarzes Kupfersulfür Cu_2S sich abscheidet; aus dem Filtrat wird nach dem Neutralisiren das Schwefelzink mittelst Schwefelammonium gefällt.

Oder es soll das Kupfer aus der Lösung in Salpetersäure, welche zuerst durch Abdampfen von allem Säureüberschuss befreit und dann

[1]) Pharm. Centralbl. 1853, S. 291. — [2]) Pogg. Annal. Bd. CX, S. 411. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 24; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 203. — [4]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIX, p. 460; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXI, S. 105. — [5]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 155; Jahresber. 1857, S. 597. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 184; Pharm. Centralbl. 1853, S. 252. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 241; Jahresber. 1858, S. 622. — [8]) A. a. O.

mit schwefliger Säure versetzt ist, durch eine Lösung von Jod in wässeriger schwefliger Säure gefällt werden; nach 12stündigem Absetzen wird das Kupferjodür abfiltrirt, und aus dem Filtrat das Zink mittelst kohlensaurem Alkali gefällt.

Bobierre [1]) erhitzt Kupfer und Zink in einem raschen Strom Wasserstoffgas in einem Porcellanrohr zum Rothglühen, wobei Zink sich verflüchtigt (bei hoher Temperatur auch etwas Blei), während Kupfer zurückbleibt.

Deville [2]) trennt Kupfer und Zink, indem er die Legirung mit Salpetersäure 20 Minuten lang kocht (um Zinnoxyd und Kieselsäure abzuscheiden), das Filtrat wird abgedampft und geglüht, und nach dem Wägen und Zerreiben in Wasserstoffgas schwach geglüht; man erhält so ein Gemenge von metallischem Kupfer (auch Blei und Eisen) mit Zinkoxyd; der Gewichtsverlust giebt den mit Kupfer (Blei und Eisen) verbundenen Sauerstoff; man bringt das Gemenge in reine von Säuren des Stickstoffs durch Kochen mit schwefelsaurem Ammoniak, von Luft durch Kochen und Einleiten von Wasserstoffgas befreite sehr verdünnte Schwefelsäure, wo Zink und Eisen, wenn letzteres vorhanden, sich lösen; das Filtrat giebt nach dem Abdampfen bis auf etwa 400° C. erhitzt Zinksulfat; enthält es noch Eisen, so wird das Salz in einer Muffel zur vollständigen Vertreibung der Schwefelsäure geglüht; die Oxyde werden dann mit concentrirter Salpetersäure behandelt, worauf nach Zusatz von salpetersaurem Ammoniak mit etwas Ammoniak sich das Zinksalz löst, und dann mit Schwefelammonium gefällt werden kann.

Hautefeuille [3]) hat ein Verfahren beschrieben das Kupfer aus der Lösung mittelst metallischem Blei abzuscheiden und aus dem Filtrat zuerst Blei dann Zink zu fällen; das Verfahren bietet jedoch manche Nachtheile, ist namentlich sehr umständlich und gewährt auf der anderen Seite keine wesentlichen Vortheile.

Kadmiumoxyd kann von Zinkoxyd auch durch Fällen mittelst Schwefelwasserstoff aus saurer hinreichend verdünnter Lösung getrennt werden. Oder nach Aubel und Ramdohr [4]) in der Weise, dass die neutrale Lösung mit hinreichend Weinsäure vermischt und darauf mit Natronlauge bis zur alkalischen Reaction versetzt wird; mit Wasser verdünnt und längere Zeit gekocht scheidet sich alles Kadmiumoxyd ab, das Zinkoxyd bleibt gelöst.

Eisenoxyd und Zinkoxyd lassen sich durch kohlensauren Baryt oder durch bernsteinsaures Ammoniak trennen (s. Eisen, Erkennung und Bestimmung, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 571); oder indem man die Lösung der Basen in überschüssiger Essigsäure mit Schwefelwasserstoffgas trennt, wo Schwefelzink niederfällt. Sind die Oxyde nicht in Essigsäure löslich, so werden sie mit concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale erhitzt, bis sie sich gelöst haben, und der grösste Theil der überschüssigen Schwefelsäure verflüchtigt ist. Die Flüssigkeit wird dann verdünnt, kalt mit essigsaurem Baryt gefällt, und danach

[1]) Compt. rend. T. XXXVI, p. 244 u. 736; Jahresber. 1853, S. 676. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 473; Pharm. Centralbl. 1855, S. 426. — [3]) Compt. rend. T. XL, p. 137. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 33; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 184.

ohne sie zu filtriren nach dem Zusatz von Essigsäure mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen; es fällt hier Schwefelzink nieder.

Deville glüht die schwefelsauren Salze, und behandelt die Oxyde wie oben angegeben mit concentrirter Salpetersäure, salpetersaurem Ammoniak und Ammoniak.

Enthält das Gemenge nur wenig Zinkoxyd, so bleibt dieses gelöst, wenn man die saure Lösung der Basen durch überschüssiges Ammoniak fällt.

Eisenoxydul lässt sich von Zinkoxyd durch Behandeln der essigsauren Salze mit Schwefelwasserstoff trennen; oder das Eisenoxydulsalz wird zuerst in Eisenoxydsalz verwandelt, worauf beide Oxyde in der oben angegebenen Weise getrennt werden.

Wenn Zinkoxyd und Eisenoxyd mit einer ungenügenden Menge Salzsäure behandelt werden, so löst sich zuerst das Zinkoxyd vollständig, so dass der Rückstand zinkfrei ist.

Wird ein Gemenge von Zinkoxydsalz und Manganoxydulsalz mit überschüssiger Kalilauge behandelt, so bleibt neben dem Manganoxydul immer auch etwas Zink zurück.

Zinkoxyd lässt sich von Manganoxydul in der Weise trennen, dass man die Lösung beider in Salzsäure stark verdünnt mit Chlorgas behandelt; durch kohlensauren Baryt fällt Manganoxyd; aus dem Filtrat wird zuerst der Baryt als schwefelsaures Salz und dann das Zink als Oxyd oder Sulfid gefällt.

Sind Zink und Mangan als essigsaure Salze vorhanden, so wird die mit Essigsäure angesäuerte Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, wobei Schwefelzink sich abscheidet, Mangan aber gelöst bleibt.

Nach Richter trennt man Mangan und Zink, indem man die salpetersauren Salze glüht; beim Behandeln des Rückstandes mit Essigsäure wird Zinkoxyd gelöst; Manganoxyd bleibt zurück, wenn auf 1 At. Zink höchstens 2 At. Mangan kommen, weil in diesem Falle sich beim Glühen die Verbindung $ZnO \,.\, Mn_2O_3$ bildet; ist der Gehalt an Mangan grösser, so bildet dieses Manganoxydoxydul, aus welchem Essigsäure dann Manganoxydul löst.

Mangan und Zink können auch durch reines Cyankalium (frei von kohlensaurem und cyansaurem Kali) getrennt werden; man neutralisirt wenn nöthig mit kohlensaurem Natron, versetzt dann die Flüssigkeit mit überschüssigem Cyankalium oder mit Blausäure und Kali, und erhitzt die Lösung unter Zusatz von kohlensaurem Natron, wo alles Mangan als Oxydulcarbonat niederfällt; das Filtrat giebt mit Salzsäure und Salpetersäure bis zur Zersetzung gekocht eine Lösung, aus welcher das Zink durch kohlensaures Natron gefällt werden kann (Flajolot[1]).

Von Mangan wie auch von Kobalt lässt das Zink sich aus der sauren Lösung durch Behandeln mit Bleihyperoxyd trennen, indem sich hier Mangan- oder Kobalthyperoxyd vollständig abscheidet, während Zinkoxyd gelöst bleibt (Gibbs[2]). Rose[3]).

Von Kobalt lässt sich das Zink in ähnlicher Weise trennen wie von

[1]) A. a. O. — [2]) Sillim. Amer. Journ. Vol. XIV, p. 204; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 52. — [3]) Pogg. Annal. Bd. CX, S. 411; Jahresber. 1860, S. 656.

Mangan, indem die verdünnte Lösung in Salzsäure mit Chlorgas behandelt und dann mit kohlensaurem Baryt gefällt wird.

Ist Nickel oder Kobalt oder sind beide neben Zinkoxyd in Salzsäure oder Salpetersäure gelöst, so wird die verdünnte Lösung (2 Grm. Oxyd in 1000 Grm. Lösung enthaltend) mit kohlensaurem Natron annähernd neutralisirt, und dann die schwach saure Lösung mit Schwefelwasserstoff gesättigt; nachdem das meiste Zink herausgefällt ist, setzt man einige Tropfen essigsaures Natron zu und behandelt von neuem mit Schwefelwasserstoff; das Schwefelzink fällt vollständig heraus (Brunner[1]).

Hat man die Oxyde der Metalle als salpetersaure oder schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle gelöst, so kann man die Lösung mit kohlensaurem Alkali fällen, den Niederschlag vollständig auswaschen und dann in Essigsäure lösen, um die Lösung mit Schwefelwasserstoff zu fällen (Smith).

Die drei genannten Oxyde können auch nach dem Auswaschen und Trocknen im Wasserstoffstrom bei mässiger Hitze reducirt werden; das so erhaltene Gemenge von metallischem Kobalt und Nickel mit Zinkoxyd wird bei Luftabschluss mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, welches das Zinkoxyd allein löst; diese Lösung wird dann mit Schwefelammonium behandelt.

Werden die Gemenge der Oxyde, nachdem sie durch Auswaschen vollständig frei von Alkali sind, mit reiner Zuckerkohle gemengt in einem Porcellantiegel hinreichend stark erhitzt, so verflüchtigt sich alles Zink, und es bleiben die beiden anderen Metalle vollständig zurück; das Zink wird hier nicht zweckmässig durch die Differenz zwischen dem Gewicht der drei Oxyde und der Summe von Nickel- und Kobaltoxydul gefunden.

Nach Brunner kann man die ausgewaschenen und geglühten Oxyde mit $1\frac{1}{2}$ Thle. Schwefel und $\frac{3}{4}$ Thle. kohlensaurem Natron in einer Retorte erhitzen; es bilden sich Schwefelmetalle, aus denen sehr verdünnte Salzsäure nur Schwefelzink löst. Zweckmässiger trennt man Kobalt und Nickel von Zink, indem man die concentrirte Lösung der Metalle mit überschüssigem Kalihydrat versetzt, und dann Blausäure zusetzt bis zur Auflösung; Einfach-Schwefelkalium fällt aus der Flüssigkeit nur das Schwefelzink, welches dann nach dem Absetzen ausgewaschen und wie gewöhnlich bestimmt wird (Wöhler[2]).

Durch überschüssiges Kali lässt sich Zink nicht vollständig von Kobalt und Nickel trennen, es bleibt immer etwas Zinkoxyd bei den anderen Metalloxyden zurück.

Von Magnesia lässt sich das Zink aus der Lösung in Essigsäure durch Schwefelwasserstoff, aus der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium trennen nach den früher angegebenen Methoden. In ähnlicher Weise lässt Zinkoxyd sich von den Erdalkalien trennen.

Aus einer ammoniakalischen Lösung von Kalk und Zinkoxyd lässt sich die erste Base auch durch oxalsaures Ammoniak fällen. Strontian und Baryt lassen sich auch leicht aus der sauren Auflösung durch Schwefelsäure fällen.

Um Alkalien von Zinkoxyd zu trennen fällt man das letztere aus

[1]) Chem. Centralbl. 1859, S. 226.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 376.

der essigsauren Auflösung durch Schwefelwasserstoff oder aus der ammoniakalischen Lösung durch Schwefelammonium, wobei die Alkalien in Lösung bleiben. *Fe.*

Zink, metallisches; Gewinnung. Zur Zinkgewinnung dienen hauptsächlich unter dem Namen Galmei vorkommende mit mehr oder weniger eisenschüssigem Thon gemengte kohlensaure und kieselsaure Salze (Zinkspath: $ZnO.CO_2$ mit 52 Proc. Zink, Kieselzinkspath: $3ZnO.SiO_3 + 2HO$ mit 52,5 Proc. Zink und Willemit: $3ZnO.SiO_3$ mit 58,1 Proc. Zink), sowie Zinkblende: ZnS mit 66,9 Proc. Zink. Von untergeordneter Bedeutung sind Rothzinkerz, ZnO mit 80,2 Zink, Zinkblüthe: $(ZnO.CO_2 + HO) + ZnO.HO$ mit 57,1 Zink, und zinkische Ofenbrüche aus Eisenhohöfen (Oberschlesien) und Bleiöfen (Rammelsberger Hütten am Unterharz).

Zur Bestimmung des Zinkgehaltes in einem Erze für technische Zwecke eignet sich besonders die Schaffner'sche volumetrische Probe (S. 901). Auf den belgischen Hütten wird folgende nasse Probe vorgezogen: Man fällt aus einer ammoniakalischen Zinklösung Zink, Kupfer u. s. w. durch nicht titrirtes Schwefelnatrium; der Niederschlag wird nach dem Abwaschen mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei Zink sich löst, Kupfer Blei Kobalt u. a. m. ungelöst bleibt; das Zink wird dann durch kohlensaures Natron wie gewöhnlich kochend gefällt (s. S. 900). Die Proben auf trockenem Wege sind um so unsicherer und ungenauer, je ärmer die Erze und je mehr sie mit fremden namentlich flüchtigen Bestandtheilen (Blei, Kadmium, Antimon, Arsen) vermengt sind.

Für Erze, die frei von solchen flüchtigen Stoffen sind, giebt folgende indirecte Probe von Berthier und Kuppferschläger brauchbare Resultate: 2 Grm. gepulverter und getrockneter Galmei werden, um einen fixen Rückstand zu erhalten, anfangs in einem bedeckten tarirten Probirscherben, dann bei Luftzutritt und Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure, geglüht, um Eisen- und Manganoxydul in Oxyde zu verwandeln. Den gewogenen fixen Rückstand breitet man in einem mit Kienruss ausgekleideten Probirscherben aus, giebt eine Kienrusslage darauf und setzt den mit einem durchlöcherten Deckel versehenen Scherben einer etwa $^5/_4$ stündigen sehr starken Muffelglühhitze aus, wobei sich das Zinkoxyd reducirt und Zink verflüchtigt wird. Hierauf nimmt man den Deckel ab, verbrennt den Kienruss und lässt unter Zusatz von Salpetersäure Eisen und Mangan sich wieder oxydiren. Subtrahirt man nun das Gewicht des bleibenden Rückstandes — nachdem von letzterem die zuvor bestimmte Aschenmenge des angewandten Kienrusses abgezogen — von dem des ursprünglichen Glührückstandes, so ergiebt die Differenz den Gehalt an Zinkoxyd in 2 Grm. Erz.

Zinkblende ist, um dieser Probe unterworfen zu werden, zuvor abzurösten oder man wiegt 2 Grm. im rohen Zustande ab, glüht im bedeckten Porcellantiegel zur Austreibung etwa vorhandenen Wassers oder von Kohlensäure 10 bis 15 Min., bestimmt das Gewicht des Glührückstandes und beschickt denselben mit feuerbeständigen Zuschlägen, nämlich 1,2 Grm. gaarer Eisenhohofenschlacke und 1 Grm. rostfreier Eisenfeile, welche erstere in der Zinkblende vorhandene Erden, letztere den Schwefel aufnehmen soll. Man kennt sonach das Gewicht sämmtlicher angewandter fixer Bestandtheile.

Wird nun die Beschickung nach Art einer Eisenprobe in einer mit Kohle ausgefütterten feuerfesten Eisenprobirtute und mit Kohlenstaub bedeckt einer etwa $^3/_4$ stündigen Hitze im Gebläseofen ausgesetzt, so raucht das Zink weg und die anderen fixen Bestandtheile vereinigen sich zu einer aus Lech und Schlacke bestehenden geschmolzenen Masse. Zieht man deren Gewicht von dem der angewandten fixen Bestandtheile ab, so erhält man den Zinkgehalt in 2 Grm. roher Blende.

Behuf der Zinkgewinnung aus den bezeichneten Erzen verwandelt man dieselben entweder durch blosses Calciniren (Galmei) oder durch Rösten (Zinkblende) in Oxyde, welche mit Kohle in sehr hoher Temperatur (angehender Weissglühhitze) einer Destillation unterworfen werden, wobei metallisches Zink theils in flüssigem theils in staubförmigem Zustande (Zinkstaub) erhalten wird. Die Destillation des Zinks wird erschwert einmal durch das eigenthümliche Verhalten des Zinks zu der gleichzeitig gebildeten Kohlensäure, dann durch fremde Beimengungen im Erze. Es liegen nämlich die Temperaturen, bei welchen Zinkoxyd durch Kohle reducirt (etwa 1300° C. nach Müller) und das entstandene metallische Zink durch die gleichzeitig erzeugte Kohlensäure wieder in Oxyd verwandelt wird, nahe zusammen, so dass man bei der Zinkdestillation stets neben metallischem Zink einen nicht unbeträchtlichen Theil Zinkoxyd, theils rein theils im Gemenge mit dem oben bezeichneten Zinkstaub erhält. Um die Entstehung von Zinkoxyd möglichst zu beschränken, muss man den Zinkdampf in kleinen nicht viel atmosphärische Luft enthaltenden Vorlagen möglichst rasch bei einer Temperatur unter 800° C. zu flüssigem Zink condensiren, dasselbe also unter die Temperatur herabbringen, bei welcher es zur Oxydation geneigt ist. Da das Zinkoxyd sich, wie oben angegeben, erst bei 1300° C. reducirt und das metallische Zink nach Müller bei 1200°, nach Deville bei 1040° C. schon siedet, so ist der mit vielen Nachtheilen verbundene Destillationsprocess für das Zink geboten und lässt sich nicht durch einen Schmelzprocess ersetzen.

Was nun die Einwirkung der fremden Beimengungen betrifft, so verunreinigen dieselben entweder, wenn sie flüchtig sind (Blei, Kadmium, Antimon, Arsen) oder mechanisch mit aufgerissen werden (Eisen, Kupfer), das Zink, vermindern dessen Handelswerth und erfordern besondere Raffinationsprocesse, oder sie tragen zur Bildung flüssiger Schlacken bei (Bleioxyd, Eisenoxydul, Schwefeleisen), welche die Destillirgefässe zerstören, Erztheilchen umhüllen und dadurch ein minderes Metallausbringen veranlassen. In dieser Beziehung verhält sich die meist mit verschiedenen Schwefelmetallen und erdigen Bestandtheilen vermengte Zinkblende weniger gutartig als der Galmei; beim Rösten derselben lässt sich nicht aller Schwefel entfernen, bei der Destillation bildet sich dann leichtflüssiges Schwefeleisen, welches in der angegebenen Weise höchst störend wirkt, so dass bei gleichhaltigem Galmei und Blende letztere ein um 1 bis 2 Proc. geringeres Zinkausbringen giebt als ersterer, und unreineres Zink liefert.

Die Kosten der Zinkgewinnung werden dadurch bedeutend erhöht, dass es zur Reduction des Zinkoxyds in angehender Weissglühhitze sehr feuerfester theurer Thongefässe und eines grossen Brennmaterialaufwandes bedarf. Damit die Hitze die Beschickungsmasse gehörig durchdringt, darf diese nicht in zu dicken Lagen vorhanden sein, weshalb

man darauf angewiesen ist, in einer grossen Anzahl von Destillirgefässen kleinere Posten zu behandeln.

Diese Schattenseiten hat man zu verschiedenen Zeiten dadurch zu beseitigen gesucht, dass man die gehörig vorbereiteten Zinkerze in Schachtöfen in unmittelbarer Berührung mit Brennmaterial reduciren wollte; dabei trat aber stets die nicht auszuschliessende oxydirende Wirkung der Kohlensäure auf das reducirte Zink einem günstigen Erfolge entgegen; man erhielt meist nur Zinkoxyd und wenig metallisches Zink. Auch die neuesten Versuche der Art, von Müller und Lancauchez[1]) sehr rationell angelegt, scheinen das erwünschte Ziel noch nicht erreicht zu haben. Der Zinkhüttenprocess würde wesentlich verbessert werden, sobald man grössere Quantitäten Erz in einem muffelförmigen Raume hinreichend erhitzen könnte.

Bei der Zinkgewinnung kommen hauptsächlich nachstehende Arbeiten vor: a. Das Calciniren des Galmeies. Diese Operation bezweckt das Austreiben von Kohlensäure oder Wasser, welches zwar auch in den Destillirgefässen geschehen könnte, aber dann die Temperatur herabstimmen, zur Oxydation des Zinks beitragen und ein Fortreissen der Beschickungsbestandtheile veranlassen würde. Zudem werden bei vorhergehender Calcination die Erze lockerer und zur Reduction geneigter. Die gröberen Erzstücke werden zweckmässig in abwechselnden Lagen mit Brennmaterial in Schachtöfen nach Art der Rumford'schen Kalköfen mit continuirlichem Gange eingetragen, weil bei dieser Anordnung die Hitze am besten ausgenutzt wird. In einem tonnenförmigen Ofen von 2,2 Meter oberer, 1,63 Meter unterer Weite und 5,34 Meter Höhe verarbeitet man in 24 Stunden 25000 Kilogr. rohen Galmei mit 0,65 bis 0,69 Cubikmeter Steinkohle und 27 Proc. Calcinirverlust. Steigt bei dieser Calcination die Temperatur zu hoch, so kann sich Zinkoxyd reduciren und Zink verflüchtigen, weshalb man auch wohl die Schachtöfen mit seitlichen Feuerungen versehen hat, wo dann nur die Flamme mit dem Erz in Berührung kommt.

Zuweilen legt man die Calcinirräume neben den Destillirofen und leitet die abgehende Flamme aus letzterem in erstere (alte oberschlesische Methode), wobei aber der Destillirofen abgekühlt und das Zinkausbringen beeinträchtigt werden kann.

Kleinere Erzstücke, welche sich im Schachtofen zu dicht auf einander legen und den glühenden Gasen den Durchgang versperren, werden in Flammöfen durchgebrannt, die entweder eine eigene Feuerung haben oder von den aus dem Destillirofen abgehenden Feuergasen geheizt werden.

b. Rösten der Zinkblende. Zwar lässt sich rohe Zinkblende durch Kalk zerlegen, aber es bedarf dazu sehr hoher Temperatur, und der Fassungsraum der ohnehin schon verhältnissmässig kleinen Destillirgefässe an metallhaltiger Substanz wird durch einen Kalkzuschlag noch vermindert und in Folge dessen unter grösserem Brennmaterialaufwand die Production geringer. Man verwandelt deshalb die Blende durch eine möglichst vollständige Röstung in Zinkoxyd und behandelt dieses wie calcinirten Galmei. Die Röstung der Zinkblende ist nicht ohne Schwierigkeiten. Bei ihrer grossen Dichtigkeit und weil sie nicht immer von selbst fortbrennt, lässt sie sich nicht in Schachtöfen rösten,

[1]) Berg- u. hüttenm. Zeitung 1861, S. 311.

sondern muss durch Pochen oder Walzen fein zerkleint und bei einem grösseren Aufwand an Brennmaterial in Flammöfen geröstet werden. Diese haben meist zwei communicirende Herde über einander, so dass die Blende allmälig in immer heissere Ofentheile unter wiederholtem Umkrahlen vorgerückt wird. Beim Rösten verwandelt sich die Blende in Zinkoxyd, schweflige Säure und schwefelsaures Zinkoxyd, welches letztere zu seiner Zerlegung sehr hoher Temperaturen bedarf. Man hat beim Blenderösten 2 bis $2^1/_2$ Proc. Zinkverlust, theils auf mechanischem Wege, theils durch Verflüchtigung, indem Zinkoxyd durch Russ überfliegende Brennmaterialtheile u. s. w. reducirt wird. Versucht man, die letzten Antheile Schwefel zu entfernen, so steigt der Röstverlust und Brennstoffaufwand bedeutend, weshalb immer 1 bis $1^1/_2$ Proc. davon im Röstgute als Schwefelmetall oder schwefelsaures Salz zurückbleiben und demgemäss, wie oben angedeutet, bei der Destillation leichtflüssiges Schwefeleisen bilden, da in der Blende ein Eisengehalt selten fehlt.

Zur Bestimmung des Schwefelrückstandes im schwefelsauren Zinkoxyd wird dieses aus dem Röstgute mittelst verdünnter Salzsäure ausgezogen und durch Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt; den als Schwefelzink zurückgebliebenen Schwefelantheil erkennt man daran, dass man eine Probe Röstgut mit reinem Zink und Salzsäure behandelt und das entwickelte Schwefelwasserstoffgas auf Bleipapier wirken lässt, welches je nach dem Schwefelgehalt mehr oder weniger gebräunt wird.

Je nach den fremden Beimengungen, namentlich erdigen oder leichtschmelzigen Schwefelmetallen, verlangen die Blenden zur möglichst vollständigen Abröstung bald eine allmälig steigende Temperatur, bald eine stärkere rasche Hitze.

Man röstet in einem Ofen mit zwei Herden von 9 Fuss 4 Zoll (rheinl.) Breite und 11 Fuss 6 Zoll Länge in 24 Stunden 18 bis 20 Ctr. Blende bei 16 bis 20 Proc. Gewichtsverlust und einem Aufwand von 1,37 Cubikmeter Kohlen auf 100 Ctr. Röstgut ab. Alle 20 Minuten muss gerührt werden. Seltener benutzt man zur Ersparung von Brennmaterial die abgehende Hitze des Destillirofens zum Rösten, dagegen nimmt man zuweilen das Rösten in einem Muffelofen, in welchem das Röstgut nicht mit dem Brennmaterial in Berührung kommt, vor, wenn die schweflige Säure z. B. zur Darstellung von Schwefelsäure verwendet werden soll.

c. Beschicken und Gattiren der Erze. Die schon vor der Röstung zerkleinerte Zinkblende oder der gebrannte Galmei, nachdem derselbe unter Walzen oder Kollermühlen mehr oder weniger — wie es die auszuwählende Destillirmethode erheischt — zerkleinert, wird gattirt, das heisst, ärmere und reichere Sorten mit einander, sowie stark basische die Thongefässe angreifende mit kieseligen und thonigen gemengt, dann zur Reduction des Zinkoxyds in Holztrögen mit etwa der Hälfte Steinkohlen und Kohksklein versetzt oder beschickt, auch wohl zur Zerlegung von Kieselgalmei etwas Kalk zugeschlagen.

d. Zinkdestillation. Sämmtliche Zinkgewinnungsmethoden werden in der Weise ausgeführt, dass man die Beschickung in Thongefässen stark erhitzt zur Reduction und zum Verdampfen des Zinks und die Zinkdämpfe in Vorlagen condensirt. Namentlich zu Anfang des Processes, wo die Vorlagen noch zu kühl sind, wird der Zinkdampf zu pulverförmigem Zink (Zinkstaub, Zinkgrau) gemengt mit mehr oder weniger Zinkoxyd verdichtet, welches letzere durch Oxydation von Zink durch Kohlensäure oder die Luft in den Vorlagen sich bildet. Das

flüssige Zink wird meist aus den Vorlagen in eiserne Formen gegossen, zuweilen erstarrt es aber auch in mit den Vorlagen verbundenen Räumen, und muss dann nochmals in thönernen oder eisernen Kesseln umgeschmolzen und in die Formen gegossen werden.

Die an verschiedenen Orten ausgeführten Destillirmethoden weichen hauptsächlich in der Gestalt der Destillirgefässe ab und auf deren Auswahl ist hauptsächlich von Einfluss der Preis des Thones und des Brennmaterials, sowie auch die Beschaffenheit der Erze hinsichtlich ihres Metallgehaltes, der fremden Beimengungen und der Korngrösse. Die gebräuchlichsten Destillirmethoden sind die schlesische mit Muffeln, die belgische mit horizontalen Röhren, die englische mit Tiegeln und die kärnthner mit verticalen Röhren. Letztere beiden Methoden sind aber kaum noch in Anwendung und hat man deshalb nur zwischen beiden ersteren zu wählen[1]).

Bei der schlesischen Methode stehen die mit der Beschickung gefüllten Muffeln auf der Herdsohle auf, so dass deren Unterfläche von der Flamme nicht getroffen wird, sondern sie nur von den Seiten und von oben erhitzt werden. Die in belgischen Oefen über eine Feuerung frei liegenden Röhren können von allen Seiten von der Flamme umspielt werden, leiden aber bei der hohen Temperatur sehr, da sie nur an den Enden unterstützt sind. Unter diesen Umständen erfordern schlesische Oefen zur Erzeugung einer gewissen Zinkmenge aus denselben Erzen mehr Brennmaterial als belgische, dagegen weniger Thon zu den feuerfesten Gefässen und wird man deshalb je nach den localen Preisen beider Materialien der einen oder anderen Methode den Vorzug geben. Aermere Erze, welche reicher an Erden sind und frittende Ansätze bilden, welche von Zeit zu Zeit losgebrochen werden müssen, verarbeitet man besser in den dauerhafteren Muffeln als in leichter zerstörbaren Röhren, sowie auch in ersteren mehr gröbere in letzteren stärker zerkleinte Erze z. B. Blenden.

Die Production ist in belgischen Oefen grösser als in schlesischen, nicht aber das procentale Ausbringen namentlich bei ärmeren Erzen.

Mag man eine Methode wählen, welche man will, so findet immer ein mehr oder weniger grosser Zinkverlust durch unvollständige Verdichtung der Dämpfe, durch Entstehung von noch weiter mit Verlusten zu verarbeitenden Zwischenproducten (Zinkstaub, zinkische Ansätze u. s. w.), durch Umschmelzen des Zinks, durch einen Zinkrückhalt in den Rückständen u. s. w. statt, welcher bis 30 Proc. betragen kann.

Ein schlesischer Zinkofen hat nachstehende Einrichtung (Fig. 48 s. f. S.): Von dem 9 Fuss Engl. langen und 2 Fuss breiten Rost *s* erhebt sich die Flamme, umspielt die zu beiden Seiten des Feuerraums in durch Scheidewände *h* gebildeten Nischen stehenden Muffeln *o* von 4 Fuss Länge, $1\frac{1}{2}$ Fuss Höhe und 8 Zoll Breite und entweicht durch eine Anzahl Füchse *l* in die über dem Ofen liegenden Canäle *f*, welche mit einer Esse in Verbindung stehen (England). Mittelst beweglicher Klappen auf den Füchsen *l* kann man die Flamme mehr nach der einen oder anderen Seite leiten, um eine gleichmässige Wirkung derselben zu erzielen. Bei den älteren Oefen der Art in Oberschlesien tritt die Flamme theils durch Oeffnungen im Gewölbe in die Hütte und verbreitet in der-

[1]) Die genaue Beschreibung der Ofenconstruction s. in Kerl's Handbuch d. metallurg. Hüttenkunde Bd. II.

selben einen für die Arbeiter lästigen Rauch, theils wird sie seitwärts in mit Galmei gefüllte Räume zur Calcination desselben geleitet. In

Fig. 48.

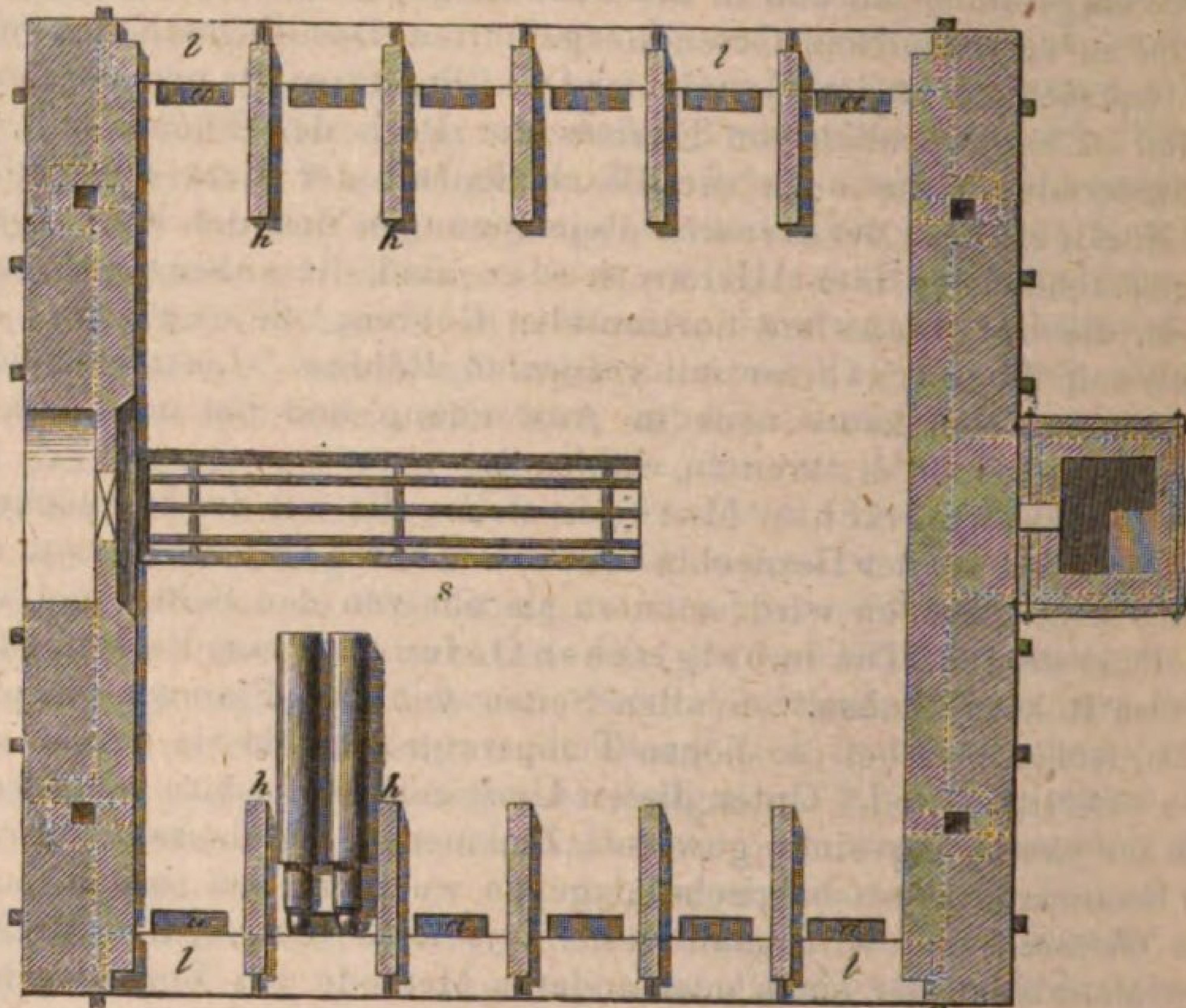
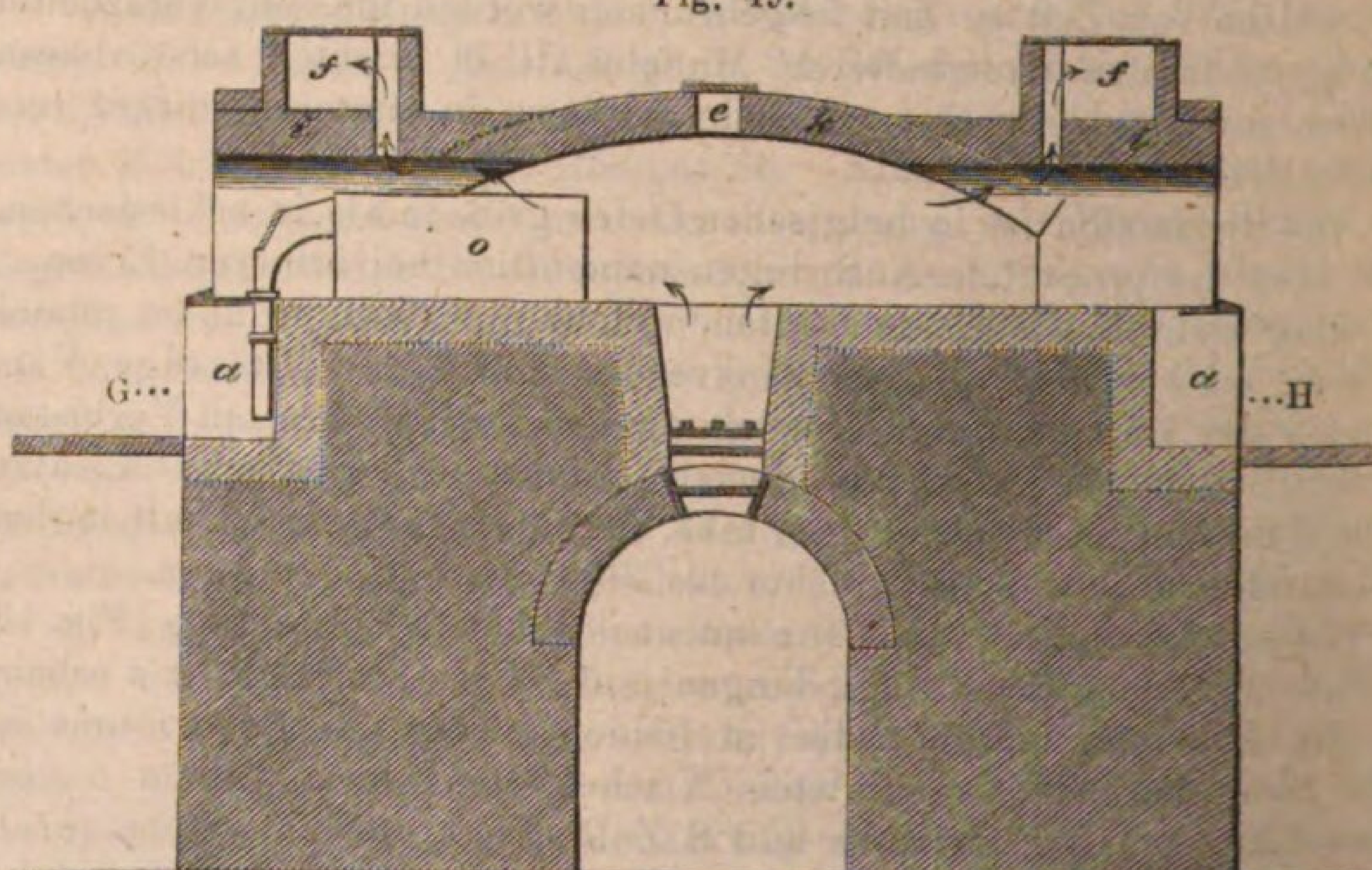


Fig. 49.

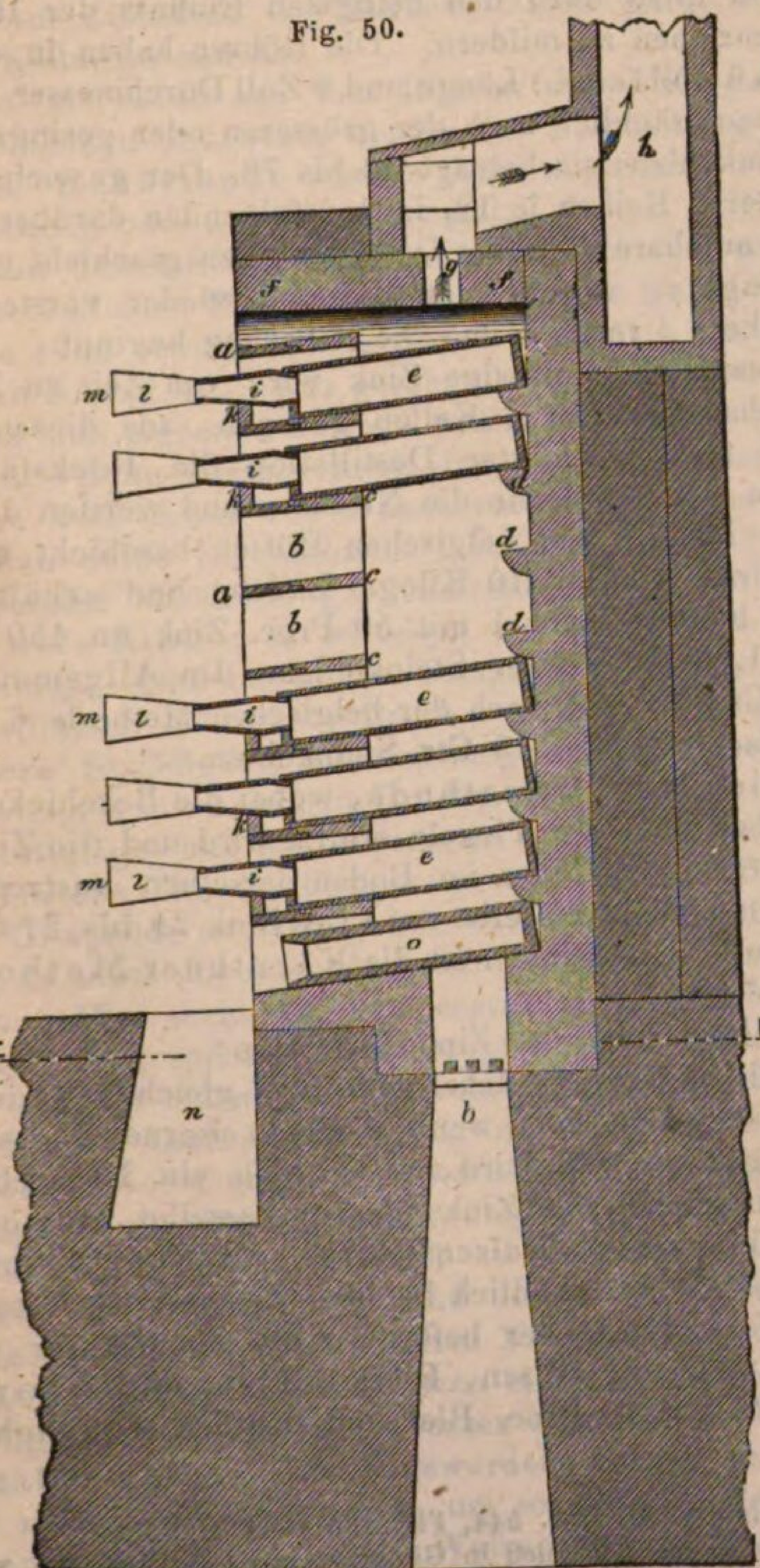


Westphalen und Belgien hat man bei langflammigen fetten Steinkohlen die Flamme durch eine Reihe von Oeffnungen neben den Muffelnböden im Herd nach unten in einen mit dem Schornstein communicirenden Canal geführt (belgisch-schlesische Oefen mit zurückführender Flamme), wodurch eine gleichmässigere Erhitzung der Muffeln unter Brennmaterialersparung erreicht ist. Die Muffeln *o* stehen zu 2 oder 3 in Nischen zu beiden Seiten der Feuerung und der Raum zwischen ihnen und den Seiten sowie dem Gewölbe *i* wird sorgfältig vermauert. Die Zinkdämpfe

treten aus der Muffel in eine knieförmige thönerne Vorlage, condensiren sich, das flüssige Zink tröpfelt durch den aus Eisenblech bestehenden verticalen Theil der Vorlage in das mit einer Eisenplatte *l* theilweise überdeckte Tropfloch *a*, erstarrt hier und wird demnächst nochmals umgeschmolzen. *e* Oeffnungen im Gewölbe *k* zur Reparatur der Muffeln. *b* Aschenfall.

Die oben erwähnten belgisch-schlesischen Oefen haben ähnliche Vorlagen, wie die später zu erwähnenden belgischen Röhrenöfen, aus welchen das Zink gleich flüssig in die Formen gelangt. Je nachdem ein mehr oder weniger langflammiges Brennmaterial zu Gebote steht, wechselt die Anzahl der Muffeln zwischen 20 und 30. Auch hat man wohl zwei Muffelreihen über einander gelegt.

Fig. 50.



Behuf der Destillation wird die Beschickung in halbcylindrischen Schaufeln durch eine mit einer Thonplatte zu verschliessende Oeffnung im Knie der Vorlage eingetragen, die Temperatur allmälig erhöht und so lange Weissgluth im Ofen erhalten als noch Zink destillirt. Dabei muss von Zeit zu Zeit der horizontale Theil der Vorlage mittelst eines Eisendrahtes aufgestockelt werden. Das in den Tropflöchern erstarrte Zink wird von Zeit zu Zeit herausgenommen. In einem Ofen mit 24 Muffeln lassen sich z. B. in England täglich an 1568 Pfd. geröstete Blende verarbeiten, wovon bei 36,1 Proc. Ausbringen 566 Pfund Zink erfolgen. Auf 1 Ctr. des letzteren gehen $11^1/_2$ Ctr. Kohlen. Die Rückstände werden mittelst einer Kratze durch eine während des Betriebes mit einer Thonplatte verschlossene Oeffnung unten an der Vorderseite der Muffeln ausgeräumt.

Die belgischen Oefen (Fig. 50 s. v. S.) enthalten über einer Feuerung mit 11 Fuss (engl.) langen und 1 Fuss breitem Rost in mehreren Reihen über einander etwas geneigte Thonröhren *e*, welche an der Hinterseite auf Vorsprüngen *d*, an der Vorderseite auf zusammengefügten Thonplatten *c* und Eisenplatten *a* ruhen. Zur Stützung der letzteren dienen feuerfeste hochkantige Steine *b*. An ihrem vorderen Ende sind in die Retorten thönerne seltener wie hier eiserne Vorlagen *i* eingefügt, welche durch Untersätze *k* unterstützt mit blechernen Vorsteckern versehen sind.

Während sich in ersteren *i* flüssiges Zink ansammelt, nehmen letztere *l* hauptsächlich den Zinkstaub auf und entlassen nicht condensirte Dämpfe und Gase durch eine Oeffnung bei *m*. Die Flamme zieht durch Füchse *g* im Gewölbe *f* in den Schornstein *h*. Die unterste Röhrenreihe *o* bleibt leer und dient dazu den heftigsten Einfluss der Hitze auf die unteren Röhrenreihen zu mildern. Die Röhren haben in dem skizzirten Ofen 3 Fuss 6 Zoll (engl.) Länge und 8 Zoll Durchmesser und ihre Anzahl wechselt hauptsächlich nach der grösseren oder geringeren Flammbarkeit der Steinkohlen; sie beträgt 52 bis 78. Der gezeichnete Ofen hat in den 5 unteren Reihen je 12, in den folgenden darüber 10 und in der obersten 8 nutzbare Röhren. Das Chargiren geschieht nach weggenommener Vorlage *i*, worauf man dieselbe wieder vorsteckt, lutirt, mit den Vorsteckern *l* versieht und die Feuerung beginnt.

Das sich in *i* ansammelnde flüssige Zink wird von Zeit zu Zeit mit Kratzen in vorgehaltene eiserne Kellen gezogen, aus diesen in Formen gegossen und nach beendigter Destillation die Rückstände ausgeräumt. Dieselben fallen dabei in die Nische *n* und werden dann dem Arbeiter weniger lästig. Auf belgischen Hütten beschickt man in Oefen mit 61 Röhren jede mit 10 Kilogr. Ladung und erhält in 24 Stunden von 1200 Kilogr. Galmei mit 50 Proc. Zink an 450 bis 470 Kilogr. Zink mit 1,65 Cubikmeter Steinkohlen. Im Allgemeinen verbraucht man auf 1 Ctr. Rohzink nach der belgischen Methode 6 bis 8 Ctr., nach der schlesischen 10 bis 15 Ctr. Steinkohlen.

Die englische Zinkdestillirmethode, wobei die Beschickung in einem glasofenähnlichen Ofen [1]) in Tiegeln erhitzt wird und die Zinkdämpfe nach unten durch eine Röhre im Boden derselben austreten, ist kaum noch in Anwendung, da dieselbe auf 1 Ctr. Zink 24 bis 27 Ctr. fette Steinkohlen erfordert. Desgleichen ist die Kärnthner Methode längst ausser Gebrauch [2]).

An Producten erhält man bei der Zinkdestillation:

a. Roh- oder Blockzink, welches entweder gleich Handelswaare ist oder nochmals in thönernen, weniger gut in eisernen Kesseln oder in Flammöfen umgeschmolzen wird, wobei sich ein Bleigehalt zu Boden setzt. Unreinigkeiten im Zink machen dasselbe entweder härter und weniger geeignet zum Walzen (Arsen, Antimon, Kupfer, Eisen, Blei, Wismuth) oder sind schädlich bei der Zinkweissbereitung (Blei, Kadmium, Schwefel, Eisen) oder befördern die Zerstörung des Zinks durch galvanische Wirkung (Eisen, Blei). Eliot und Storer fanden in schlesischem Zink 1,46 Proc. Blei und deutlich wahrnehm-

[1]) Percy-Knapp's Metallurgie Bd. I, S. 544, Fig. 135 — 138.

[2]) Eine Beschreibung derselben findet sich in Gilbert's Annal. d. Phys. Bd. XX, S. 252 und in Karsten's Metallurgie Bd. IV, S. 479.

bare Spuren von Eisen Kadmium und Schwefel; im belgischen Zink 0,292 bis 0,494 Proc. Blei und Spuren bis 0,585 Proc. Eisen; im englischen Zink 0,823 bis 1,611 Proc. Blei, auch Spuren von Zinn; im amerikanischen Zink von New-Jersey 0,079 Proc. Blei und 0,2088 Proc. Eisen, nebst Spuren von Zinn Schwefel und Kohle. Pennsylvanisches Zink enthält nur eine Spur Kadmium; französisches Zink 0,106 Proc. Blei.

b. Zinkstaub, ein Gemenge von metallischem Zink mit Zinkoxyd, wird entweder der Beschickung zugesetzt oder für sich in glühenden Thonröhren im Montefioreofen gepresst, wobei sich die Zinktheilchen vereinigen und flüssiges Zink erfolgt. Letzteres ist aber gewöhnlich sehr unrein, weil sich in dem Zinkstaub leichtflüchtige Metalle (Arsen, Antimon, Kadmium) vorwaltend befinden. Thum fand in einem Zinkstaub von Borbeck 97,82 Zink, 0,17 Eisen, 0,23 Blei, 0,08 Kadmium und As.

c. Ansätze aus den Röhren und Vorlagen, im Wesentlichen aus Zinkoxyd bestehend, werden zur Beschickung gegeben.

d. Rückstände werden meist abgesetzt, seltener noch auf Blei verwaschen oder auf Silber benutzt.

Zur Darstellung von Zinkblech schmilzt man das Handelszink in einem kleinen Flammofen mit geneigter Sohle um, welche zur Aufnahme eines etwaigen Bleigehaltes des Zinkes am tiefsten Punkte einen kleinen Sumpf hat. Das geschmolzene Zink wird nun in für das Auswalzen sich eignende Formen zu Platten von bestimmtem Gewichte gegossen. Beim Giessen muss das Zink eine passende Temperatur besitzen, weil davon, sowie auch von dem rascheren oder langsameren Erkalten seine Eigenschaften abhängen (s. S. 897). Das bei hoher Temperatur anhaltend geschmolzene Zink enthält Oxyd, es ist „verbranntes Zink"; es ist teigig und nach dem Erkalten weniger geschmeidig. Das bei hoher Temperatur ausgegossene Zink hat einen krystallinisch blätterigen Bruch, geringeres specifisches Gewicht und grössere Sprödigkeit als bei möglichst niedriger Temperatur umgeschmolzenes mit körnigem Bruche. Auch bei raschem Erkalten entsteht ein blätteriges und bei langsamem ein körniges Gefüge.

Da das Zink in Temperaturen unter 100° C. und in solchen über 200° C. spröde ist, dagegen in den dazwischen liegenden geschmeidig wird, so muss das Auswalzen der gegossenen Platten in letzteren stattfinden. Man sucht die Temperatur so zu erhalten, dass ein auf das heisse Zink gespritzter Wassertropfen zischt, und die gegossenen Platten noch mit der Wärme, die sie vom Giessen her haben, unter die Walzen zu bringen; nach dem Erkalten müssen sie vor dem Walzen in einem Glühofen wieder angewärmt werden. Man erhitzt das Zink auch wohl in einer kochenden Kochsalzlösung und leitet in die innen hohlen Walzen überhitzten Wasserdampf. Je seltener dieses Anwärmen nöthig ist, um so geschmeidiger und dehnbarer bleibt das Zink. Eine gewalzte Zinktafel giebt im kalten Zustande beim Biegen kein Geräusch, dagegen aber nach dem Erhitzen einen knisternden Ton wahrscheinlich in Folge der Trennung der unter dem Einfluss der Wärme gebildeten Krystalle. Schon dünner gewordene Bleche bedürfen keines Anwärmens mehr und sie erlangen um so grössere Festigkeit, je dünner sie werden. Nach dem letzten Walzen werden die Bleche nochmals bei etwa 150° C. ausgeglüht, wobei sie zwar etwas an Festigkeit einbüssen,

aber an Biegsamkeit zunehmen. Man verwendet Bleche meist nur bis zu $^1/_{40}$ Zoll Dicke, hat aber auch solche von $^1/_{1000}$ Zoll Stärke (Papierzink) dargestellt. Mehr oder weniger grosse Quantitäten fremder Beimengungen (Antimon, Arsen, Kadmium, Eisen) machen das Zink hart und beim Walzen rissig, ein Blei- und Wismuthgehalt über 1 Proc. das Blech mürbe.

Zur Darstellung von Zinkdraht wird eine Zinkplatte von etwas grösserer Dicke, als die der zu erzeugende Draht erhalten soll, mittelst gewöhnlicher Stockscheeren, Kreissägen oder rotirender Schneidwerke in quadratische Streifen zerschnitten, diese zwischen abnehmenden Walzenkalibern rund gewalzt und dadurch gleichzeitig verdichtet und der erhaltene grobe Draht mittelst Leierwerks wie gewöhnlich durch ein Zieheisen gezogen ohne vorher angewärmt zu werden.

Die jährliche Zinkproduction beträgt an 1960000 Ctr., wovon Schlesien und Belgien den grössten Theil liefern, dann folgen Spanien, England, Polen, Oesterreich und Frankreich. *Kl.*

Zink, grüner, syn. Tirolit.

Zinkacetimid s. unter Zinkäthyl, Zersetzungsproduct durch Acetamid S. 946.

Zinkäther, syn. Zinkäthyl.

Zinkäthyl s. Zinkradicale organische S. 941.

Zinkäthylat, Zinkäthyloxyd, Zersetzungsproduct von Zinkäthyl durch Sauerstoff s. S. 945.

Zinkamid, Product der Einwirkung von Ammoniak auf Zinkäthyl s. S. 946.

Zinkamyl s. unter Zinkradicale organische.

Zinkarseniat, wasserhaltiges, syn. Köttigit.

Zinkasche ist das graue Pulver genannt, welches sich beim Erhitzen von Zink an der Luft bildet, es ist unreines Zinkoxyd, oder ein Suboxyd s. S. 896.

Zinkazurit nannte Breithaupt [1]) ein in den Gängen des Baranco Jaroso in der Sierra Amalgrera in Spanien vorkommendes Mineral, welches nach Plattner und Th. Richter Kupferoxyd, Zinkoxyd, Kohlensäure, Schwefelsäure und etwas Wasser enthält. Es bildet sehr kleine unter der Loupe als orthorhombische erkannte Kryställchen, ist lasurblau, hat blauen Strich, lebhaften Glasglanz, die Härte = 3,5, das specif. Gewicht = 3,49 und deutliche Spaltungsflächen. *K.*

Zinkbaryt brachytyper, syn. Willemit. **Zinkbaryt** prismatischer, syn. Kieselzinkerz. **Zinkbaryt** rhomboëdrischer, syn. Zinkspath.

Zinkbleispath, zinkhaltiger Cerussit vom Monte Poni bei Iglesias in Sardinien.

[1]) Berg- u. hüttenm. Ztg. Bd. VI, S. 101.

Zinkblende, Sphalerit, Blende, dodekaëdrische Granatblende, Blätter-, Spiegel-, Schalenblende, Cramerit, Cleiophan, Marasmolite, Marmatit, Przibramit, Schwefelzink, *Zink sulfuré*, *Sulphuret of Zinc*, ZnS mit mehr oder weniger stellvertretendem Eisen, auch öfter mit etwas Kadmium, nach den Analysen von Arfvedson[1]), von Berthier[2]), der braunen Zinkblende von Vienne im Isère-Depart. und der blättrigen von Bagnères de Luchon an den Pyrenäen, einer strahligen aus England, und der von Cogolin im Var-Departement, von Lecanu[3]), der braunen von Cheronies im Charente-Departement, von Boussingault[4]) der schwarzen, Marmatit genannten von Marmato bei Popoyan in Süd-Amerika, von Henry[5]) der farblosen von Franklin in New-Jersey, von Smith[6]) einer aus der Wheatley Grube bei Phönixville in Chester Cty. in Pennsylvanien, von Kuhlemann[7]) der schwarzen aus der Grube König Wilhelm bei Clausthal am Harz, von Kersten[8]) der schaligen von Raibl in Kärnthen, von Wertheim[9]) der schaligen aus den Pyrenäen, von C. T. Jackson[10]) der von Easton, Lyman und Shelburne in New-Hampshire, von Th. Scheerer[11]) der schwarzbraunen von Christiania in Norwegen, von Bechi[12]) der derben von Bottino bei Serravezza in Toskana, von Malaguti und Durocher[13]) der aus Sachsen und von Pontpéan, von W. Mayer[14]) der von Joachimsthal in Böhmen, von Shepard[15]) der Marasmolit genannten von Middletown in Connecticut, von B. Osann[16]) verschiedener vom Oberharz, von Amelung[17]) verschiedener vom Harz, von Th. Scheerer[18]) der von Titiribi in Neu Granada, von C. Schnabel[19]) der aus der Grube Mückenwiese bei Burbach im Revier Siegen, von Thum[20]) der von Lautenthal am Harz. Die Zinkblende krystallisirt tesseral, tetraëdrisch hemiëdrisch, bildet mannigfache Combinationen, worin die beiden Tetraëder, das Rhombendodekaëder, das Hexaëder und andere Gestalten vorkommen, meist Zwillinge nach O, mit mehrfacher Wiederholung, wodurch die Krystalle öfter undeutlich erscheinen, sowie dieselben auch oft verzerrt sind. Die Krystalle sind meist aufgewachsen, seltener eingewachsen; ausserdem findet sie sich derb und eingesprengt, meist mit krystallnisch-körniger Absonderung, zuweilen in nierenförmigen bis traubigen Gestalten mit krummschaliger und fasriger Absonderung. Sie ist vollkommen spaltbar parallel den Flächen des Rhombendodekaëders, der selten wahrnehmbare Bruch ist muschlig bis uneben, bei der schaligen zum Theil splittrig. Sie ist braun, schwarzgelb, grün, roth, grau, selten weiss bis farblos, glänzt demantartig, zum Theil halbmetallisch oder wachsartig, ist undurchsichtig bis halbdurchsichtig, selten durchsichtig, hat graulichen, gelblichen bis braunen Strich, die Härte = 3,5 bis

1) Pogg. Annal. Bd. I, S. 62. — 2) Dessen Traité d'essais p. l. voie sèche T. II, p. 580; Annal. des min. T. IX, p. 419. — 3) Journ. de Pharm. T. IX, p. 457. — 4) Pogg. Annal. Bd. XVII, S. 399. — 5) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LII, S. 297. — 6) Ebendas. Bd. LXVI, p. 436. — 7) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. VIII, S. 499. — 8) Pogg. Annal. Bd. LXIII, S. 132. — 9) Rammelsberg, Handb. d. Mineralchem. S. 48. — 10) Dana, Syst. of Min. S. 479. — 11) Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 300. — 12) Amer. Journ. of Sc. [2.] Vol. XIV, p. 61. — 13) Annal. des min. T. XVII, S. 292. — 14) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1851, 675. — 15) Amer. Journ. of Sc. Vol. XII, p. 210. — 16) Berg- u. hüttenm. Zeitg. Bd. VII, S. 52. — 17) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1853, S. 779. — 18) Berg- u. hüttenm. Zeitg. Bd. XVII, S. 122. — 19) Pogg. Annal. Bd. CV, S. 146. — 20) Zeitschr. f. d. ges. Naturw. Bd. XII, S. 7.

4,0, ist sehr spröde und hat das specif. Gewicht = 3,5 bis 4,2. Vor dem Löthrohr auf Kohle zerknistert sie oft heftig, verändert sich wenig und schmilzt sehr schwierig an den scharfen Kanten, auf Kohle in der Oxydationsflamme erhitzt, giebt sie einen Zinkbeschlag, besonders mit Soda, die kadmiumhaltige auch einen braunrothen von Kadmium. In Salzsäure ist sie schwer, in Salpetersäure leichter löslich, Schwefel abscheidend. Da der Eisengehalt der Zinkblende an Menge zunimmt, womit gewöhnlich die dunkle Farbe verbunden ist, hat man die eisenreichen als Species getrennt und Marmatit oder Eisenzinkblende genannt, auch wurde die strahlige von Przibram in Böhmen, analysirt von A. Löwe[1]), von Breithaupt als hexagonal befunden und Spiautrit genannt, wonach dieselbe als eine Varietät des Wurtzit (s. S. 817) anzusehen ist. Hiernach ist es wahrscheinlich, dass auch die Schalenblende, welche fein fasrig abgesondert ist, dem Wurtzit angehören dürfte, da die fasrige Bildung, bei tesseralen Species eine anormale Erscheinung, besser für eine Vereinigung mit der strahligen spricht. *K.*

Zinkblende, strahlige; Strahlenblende, syn. **Wurtzit.**

Zinkblüthe, Hydrozinkit, Marionit, *Zinconise*, *Zinc hydro-carbonaté*, $2(ZnO.HO) + ZnO.CO_2$ oder $3(ZnO.HO) + 2(ZnO.CO_2)$ nach den Analysen der von Bleiberg in Kärnthen nach Smithson[2]), nach Berthier[3]), nach Karsten[4]) derselben und der von Bleiberg in Kärnthen, nach Reichert[5]) der aus dem Höllenthal an der Zugspitze bei Partenkirchen in Bayern, nach Schnabel[6]) der von der Grube Bastenberg bei Ramsbeck in Westphalen, nach Braun, Petersen, Voit[7]), Koch[8]), Bonnet[9]) und Terreil[10]), der bei la Nestosa und Cumillas in den Provinzen Guipuzcoa und Santander auf der cantabrischen Küste in Spanien, und nach Elderhorst[11]) der aus Marion Cty in Arkansas. Die Zinkblüthe ist krystallinisch fasrig bis dicht und erdig, bildet traubige, stalaktitische, nierenförmige Gestalten als Ueberzüge, kommt oolithisch, derb auch als Ueberzug und Anflug vor, ist weiss, gelblich, bläulich, seidenglänzend bis matt, undurchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat die Härte = 3,0 und darunter, das specif. Gewicht = 3,1 bis 3,3 und ist vor dem Löthrohre für sich unschmelzbar. Die Abweichungen in der Zusammensetzung hängen von Beimengungen des Smithsonit ab, mit dem sie zum Theil, sowie mit Hemimorphit vorkommt, auch aus solchen durch Umwandlung entsteht, wodurch die Zusammensetzung abweichend gefunden wurde; die erstere Formel jedoch scheint die richtigere zu sein. *K.*

Zinkblumen, *flores zinci*, syn. **Zinkoxyd** (s. d. Art.)

[1]) Pogg. Annal. Bd. XXXVIII, S. 161. — [2]) Phil. Transact. T. I, p. 12. — [3]) Beud. Traité de min. T. II, p. 358. — [4]) Syst. d. Met. Bd. IV, S. 429. — [5]) Rammelsberg's Handb. d. Mineralch. S. 239. — [6]) Pogg. Annal. Bd. CV, S. 144. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 48. — [8]) Rammelsberg's Handb. d. Mineralchem. S. 239. — [9]) Berg- u. hüttenm. Zeitg. 1863, S. 163. — [10]) Chem. Centralbl. Bd. V, S. 10. — [11]) Sill. Amer. Journ. Vol. XXIX, p. 383.

Zinkborfluorid, Borfluorzink, $ZnF.BF_3$. Zink löst sich in wässeriger Borfluorwasserstoffsäure; beim Abdampfen der Lösung bleibt ein Syrup, der beim Erkalten erstarrt, an der Luft aber leicht zerfliesst (Berzelius).

Zinkbromid, Einfach-Bromzink. Formel: ZnBr. Das Bromid bildet sich beim Glühen von Zink in Bromdampf; die durch Auflösen von Zink oder Zinkoxyd in wässerigem Bromwasserstoff und Abdampfen erhaltene Salzmasse giebt beim Erhitzen sublimirtes Bromzink in weissen Nadeln von 3,643 specif. Gewicht; sie schmecken süss und herbe, zerfliessen an der Luft; sie lösen sich auch in Salzsäure, in Ammoniak, in Weingeist und Aether. Nach Kremers[1]) ist das specifische Gewicht der wässerigen Lösung, welche enthält auf 100 Thle. Wasser von 19,5° C.

20,6 Thle. Bromid	= 1,1715	111,2 Thle. Bromid	= 1,7082
42,6	= 1,3270	150,3	= 1,8797
76,0	= 1,5276	213,0	= 2,1027
91,4	= 1,6101	318,3	= 2,3914

Die wässerige Lösung von Bromzink giebt beim Abdampfen nur schwierig Krystalle; hinreichend concentrirt gesteht sie beim Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen sehr zerfliesslichen Masse, welche etwas Zinkoxyd enthält, und beim Sublimiren von Bromzink einen Rückstand von Zinkoxyd giebt.

Die Lösung von Bromzink in Ammoniak giebt beim Verdampfen farblose Octaëder von Bromzink-Ammoniak $ZnBr.NH_3$; welche beim Schmelzen sich zersetzen in Bromzink und entweichendes Ammoniak; Wasser löst daraus Bromammonium unter Abscheidung von Zinkoxyd (Rammelsberg).

Bei gleichzeitiger Einwirkung von Brom und Zink auf wasserfreien Aether bildet sich neben Bromkohlenstoff Zinkbromid-Aether, der an der Luft raucht, sich in Wasser löst, aber wenig stabil ist (Nicklès[2]).

Das Zinkbromid bildet mit den Bromalkalimetallen Doppelsalze, die den entsprechenden Verbindungen von Chlorzink ganz ähnlich sind. Das specifische Gewicht von Ammonium-Zinkbromid ist gleich 2,628 (Bödecker). *Fe.*

Zinkbutter, *Butyrum zinci*, syn. für Zinkchlorid (s. d. Art.)

Zinkcarbonat, syn. Smithsonit.

Zinkchlorid, Zinkchlorür, Einfach-Chlorzink, Zinkbutter, *Butyrum zinci*. Formel: ZnGl. Ganz dünne Zinkblättchen verbrennen schon bei gewöhnlicher Temperatur, Zinkspäne beim Erhitzen bis nahe zum Schmelzen in trockenem Chlorgas mit weissem Licht zu Zinkchlorür.

Chlorzink bildet sich auf nassem Wege durch Lösen von Zink oder

1) Poggend. Annal. Bd. CIII, S. 57; Bd. CIV, S. 133; Bd. CVIII, S. 115. Kremers hat auch die Ausdehnung einiger Lösungen von Bromzink verschiedener Concentration zwischen 0° und 100° C. bestimmt (s. a. a. O. Bd. CVIII, S. 115; Jahresber. 1859, S. 49). — 2) Compt. rend. T. LII, p. 870.

Zinkoxyd in wässeriger Chlorwasserstoffsäure, sowie zuweilen durch Zerlegung von Chlormetallen mit Zink oder Zinksalz.

Zink zersetzt reine Salmiaklösung auch wenn sie sauer oder etwas ammoniakalisch ist nur wenig; enthält sie aber Chlorkupfer oder bringt man Kupfer oder Silber mit dem Zink in der Salmiaklösung in Berührung, so wird sie leicht unter Wasserstoffentwickelung zersetzt, indem sich durchsichtige Krystalle $Zn\text{Cl} . NH_3$ nach Ritthausen bilden.

Aus einer wässerigen Lösung gleicher Aequivalente Zinkvitriol und Chlornatrium krystallisirt bei + 10° C. schwefelsaures Zinkoxyd-Natron, bei 0° C. aber reines schwefelsaures Natron, während Chlorzink in Lösung bleibt (Kessler[1]).

Zur Darstellung von wasserfreiem Zinkchlorid destillirt man 1 Thl. Zinkfeile mit 2 Thln. Quecksilberchlorid, oder 1 Thl. Zinkoxyd mit 2 Thln. Salmiak; oder man destillirt den durch Abdampfen der wässerigen Lösung von Chlorzink erhaltenen Rückstand.

Beim Erhitzen eines Gemenges gleicher Aequivalente trockenen schwefelsauren Zinks und Chlorcalcium geht nach dem Austreiben der Feuchtigkeit Zinkchlorid über (ist das Gemenge eisenhaltig so enthält der erste Theil des Destillats das Eisen, später kommt reines Zinkchlorid); man erhält hier jedoch höchstens $^4/_5$ der berechneten Menge Chlorzink (Persoz[2]).

Nach einer früheren Angabe soll auch bei der Destillation von trockenem Zinksulfat mit Kochsalz Chlorzink erhalten werden; nach Persoz[3]) ist das unrichtig; diese Salze zersetzen sich nach ihm nur auf nassem Wege (s. oben).

Das Zinkchlorid ist weisslichgrau durchscheinend weich wie Wachs (daher der ältere Name Zinkbutter *Butyrum zinci*) von 2,753 specif. Gewicht; es schmeckt brennend und wirkt brechenerregend; es ist schmelzbar; in Glühhitze sublimirt es in weissen Nadeln oder destillirt. Es zerfliesst schnell an der Luft, und löst sich leicht in Wasser oder Alkohol.

Eine wässerige Lösung von Chlorzink wird direct durch Lösen von Zink oder Zinkoxyd in wässeriger Salzsäure erhalten; beim Eindampfen wird die Lösung syrupartig; sie muss dann, weil ein wenig Salzsäure entwichen ist, mit etwas concentrirter Salzsäure versetzt werden; es krystallisirt darauf ein wasserhaltendes Salz $Zn\text{Cl} . HO$ in kleinen zerfliesslichen Octaëdern.

Das specifische Gewicht der wässerigen Lösung von Chlorzink ist nach Kremers[4]) bei 100 Thln. Wasser von 19,5° C. auf

16,7	Chlorzink	= 1,331
38,8		= 1,2714
56,3		= 1,3677
92,4		= 1,5336

Das Chlorzink löst sich auch in Alkohol; aus der gesättigten Lösung scheidet sich Zinkchlorid-Alkoholat $2 Zn\text{Cl} . C_4H_6O_2$ in kleinen Krystallen ab (Graham).

[1]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 1153. — [2]) Instit. 1859, p. 169; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 128. — [3]) A. a. O.

[4]) Literatur s. bei Zinkbromid. Kremers hat noch a. a. O. die Ausdehnung verschieden concentrirter Lösungen von Zinkchlorid zwischen 0° und 100° C. angegeben. Die Ausdehnung einer Lösung von 1,3682 specif. Gewicht ist auch von Frankenheim (Pogg. Annal. Bd. LXXII, S. 422) bestimmt.

Die Verwandtschaft des Chlorzinks zum Wasser macht dass es auf organische Körper oft in ähnlicher Weise zersetzend einwirkt wie concentrirte Schwefelsäure; es verkohlt Holz, es verwandelt Alkohol in Aether, man hat es statt Schwefelsäure zum Reinigen von fettem Oel vorgeschlagen; Krafft und Mottay[1]) benutzen es zur Darstellung von Fettsäuren aus Glyceriden statt der Schwefelsäure. Auch in concentrirter wässeriger Lösung zerstört es die Pflanzenfaser; es lässt sich daher nicht durch Papier filtriren; nach Persoz wirkt es auf Seide lösend (s. unten bei Zinkoxychlorid S. 923).

Eine Lösung von Jod und Jodkalium in Chlorzink dient als Reagens für Zellenmembran bei mikroskopischen Untersuchungen, indem diese dadurch ähnlich wie durch Schwefelsäure blau und violett gefärbt wird; man stellt dieses Reagens nach Radlkofer am besten so dar, dass man in 100 Thln. einer concentrirten neutralen Lösung von Chlorzink von 1,8 specif. Gewicht 6 Thle. Jodkalium und so viel Jod bringt, dass die Lösung damit gesättigt ist. Die so erhaltene Lösung ist klar gelbbraun und ölartig wie Schwefelsäurehydrat.

Eine verdünnte Lösung von Zinkchlorid wird vielfach zum Imprägniren des Holzes um es zu conserviren angewendet. Eine solche Lösung dient auch als Mittel zum Vertilgen von Wanzen.

Die concentrirte eingedampfte Lösung von Chlorzink wird als Flüssigkeit für sogenannte Bäder benutzt, um Substanzen auf einer constanten höheren Temperatur zu erhalten. Das durch Eindampfen erhaltene trockene Chlorzink dient in der Chirurgie als Aetzmittel theils für sich theils gemengt mit Gyps, Gummi u. dgl.

Das Zinkchlorid verbindet sich leicht mit Ammoniak, mit Alkalimetallchloriden und mit Zinkoxyd (mit letzteren zu Zinkoxychloriden, s. unten).

Zinkchlorid-Ammoniak bildet sich bei Einwirkung von Ammoniakgas oder flüssigem Ammoniak auf Chlorzink, nach Ritthausen auch beim Lösen von Zink in Salmiaklösung mit Hülfe von Silber Kupfer oder Kupferchlorid (s. oben S. 920). Wird zu einer heissen concentrirten Lösung von Chlorzink Ammoniakgas oder flüssiges Ammoniak gebracht, bis der zuerst entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung $ZnCl \cdot 2NH_3 + HO$ in glänzenden zarten talkartig anzufühlenden Schuppen oder Blättchen aus. Diese Verbindung giebt auf etwa 150° C. erhitzt, indem sie Wasser und die Hälfte Ammoniak verliert, das wasserfreie Zinkchlorid-Ammoniak $ZnCl \cdot NH_3$ (oder Zinkammoniumchlorid: $ZnNH_3 \cdot Cl$) als weisses Pulver; diese Verbindung wird noch aus der concentrirten ammoniakalischen Lösung von Chlorzink in rhombischen glasglänzenden Krystallen erhalten zuweilen unmittelbar, zuweilen aus der Mutterlauge der ammoniakreicheren Verbindung.

Nach Marignac und Ritthausen ist diese Verbindung wie angegeben wasserfrei, nach Kane enthält sie etwas Wasser und ist gleich $2(ZnCl \cdot NH_3) + HO$.

Werden die vorhergehenden Verbindungen hinreichend erhitzt, so schmelzen sie unter Verlust von Ammoniak zu einer klaren Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben gummiartigen wenig krystallinischen Masse erstarrt, deren Zusammensetzung $(2ZnCl) \cdot NH_3$ ist.

[1]) Compt. rend. T. XLVIII, p. 410.

Derselbe Körper bildet sich nach **Persoz**, wenn man reines Chlorzink in der Wärme mit Ammoniakgas behandelt. Diese Verbindung lässt sich unzersetzt destilliren bei Rothglühhitze. Mit Kalk erhitzt giebt sie Ammoniak; mit Wasser zerfällt sie in die Verbindung Zn Gl . NH_3 und ein Oxychloret Zn Gl . 6 Zn O + 6 HO (**Kane**).

Ammonium-Zinkchlorid. Zinkchlorid und Ammoniumchlorid verbinden sich nach verschiedenen Verhältnissen mit einander.

1) NH_4 Gl . Zn Gl + HO. Wird Zinkoxydhydrat bei gelinder Wärme in Salmiaklösung gelöst, oder wird 1 Thl. Zinkoxyd mit 1 Thl. Salmiak in concentrirter Salzsäure gelöst, so krystallisirt nach dem Abdampfen der Lösung das Salz in wasserhellen rectangulären Säulen (**Schindler**) oder in grossen Blättchen (**Hartz**). Das Salz schmeckt scharf metallisch, die Krystalle halten sich an trockener Luft, zerfliessen aber an feuchter Luft; sie lösen sich in 0,66 kaltem Wasser unter Wärmeverschluckung, und in 0,28 kochendem Wasser. Beim Erhitzen zerfällt das trockene Salz in Salmiak, welcher sich verflüchtigt, und Chlorzink.

2) NH_4 Gl . Zn Gl. **Rammelsberg**[1]) erhielt beim Abdampfen einer gemischten Lösung von Chlorammonium und Chlorzink dieses Doppelsalz in rhombischen wasserfreien Krystallen von 1,879 specif. Gewicht; **Marignac**[2]) erhielt dasselbe Salz in dünnen Blättchen aus der Mutterlauge des folgenden Salzes.

3) 3 NH_4 Gl . 2 Zn Gl. Beim allmäligen Abdampfen einer Lösung von etwa gleichen Aequivalenten Chlorammonium und Chlorzink krystallisirt diese Verbindung zuerst vor der vorstehend beschriebenen in rhombischen Blättchen (**Marignac**).

4) NH_4 Gl . 2 Zn Gl + 4 HO. Dieses Salz krystallisirt aus einer Lösung von 1 Thl. Salmiak und 2 Thln. Chlorzink in rhombischen leicht löslichen Krystallen (**Hautz**[3])).

Eine Lösung von Ammonium-Zinkchlorid wird jetzt vielfach als **Löthwasser** beim Löthen, und beim Verzinnen von Kupfer, Messing, Eisen u. s. w. angewendet; man löst 1 Thl. Zink in starker Salzsäure, und setzt dann 1 Thl. Salmiak hinzu; die Lösung mit dem Loth auf den zu löthenden Metallen erhitzt reinigt die Metalloberfläche, indem durch Zersetzung von Salmiak das vorhandene Metalloxyd, welches das Anheften des Loths verhindert, sich in Metallchlorid verwandelt; dieses schmilzt mit dem Zinkchlorid zusammen, so dass dann das Loth auf der nun rein gewordenen Metallfläche sich ausbreiten und anheften kann. Mittelst dieses Löthwassers gelingt es namentlich auch leicht dünne galvanoplastische Abdrücke von Kupfer zur Verstärkung mit leicht flüssigem Metall auszugiessen, so dass dieses überall anhaftet.

Kalium-Zinkchlorid: K Gl . Zn Gl. Das Salz krystallisirt beim Abdampfen einer Lösung von Chlorkalium mit Chlorzink; es bildet rhombische Krystalle von 2,297 specif. Gewicht und ist mit dem gleich zusammengesetzten Ammoniaksalz isomorph (**Rammelsberg**. **Marignac**). Es ist etwas leichter zerfliesslich als dieses.

Natrium-Zinkchlorid, Na Gl . Zn Gl + 3 HO, krystallisirt in kleinen Nadeln des hexagonalen Systems; das Salz ist leicht zerfliesslich (**Marignac**).

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCIV, S. 507. — [2]) Annal. des mines [5.] T. XII, p. 1. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 287.

Zinkoxychlorete.

Zinkoxychloride, basische Zinkchloride, Zinkoxyd-Chlorzink. Das Zinkchlorid ist sehr geneigt durch Aufnahme von Zinkoxyd oder unter Zersetzung von Wasser durch Verlust von Salzsäure Oxychlorete zu bilden. Wird die wässerige Lösung von Zinkchlorid abgedampft, so entweicht immer Salzsäure, der Rückstand enthält daher immer Zinkoxychlorete, welche zum Theil sich nicht mehr vollständig in Wasser lösen. Verschiedene solcher Oxychloride sind von Schindler und von Kane dargestellt.

1) ZnGl . 3ZnO + 4HO, Zinkteroxychlorid. Diese Verbindung bildet sich beim Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung von Chlorzink mit Zinkoxyd, sowie beim Fällen von gelöstem Chlorzink mit unzureichendem Ammoniak und Digeriren des Niederschlages mit der Flüssigkeit. Das Teroxychloret bildet feine perlmutterglänzende Octaëder oder ein zartes weisses Pulver; es verliert bei 100° C. 2 Aeq. also die Hälfte des Krytallwassers.

2) ZnGl . 6ZnO + 10HO, Zinksexoxychlorid wird durch Zersetzung von Zinkchlorid-Ammoniak (ZnGl . NH_3 oder 2ZnGl . NH_3) mit Wasser erhalten, sowie durch Fällen von Zinkchlorid mit so viel Ammoniak, bis sich ein Theil des Niederschlages wieder löst. Es ist ein weisses geschmackloses Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak und in Säuren; es verliert bei 100° C. 6 Aeq. Wasser; bei höherer Temperatur getrocknet zieht es das Wasser wieder an. Beim Glühen verliert diese Verbindung Wasser und Chlorzink, und hinterlässt eine oxydreiche Verbindung (Kane).

3) ZnGl . 9ZnO + 3HO, Zinknovisoxychloret. Wird eine zur Syrupdicke abgedampfte Lösung von Chlorzink in Wasser gelöst, so bleibt dieses Oxychlorid ungelöst zurück. Die gleiche Verbindung wird durch Fällen von Chlorzink mit unzureichend Ammoniak erhalten. Sie bildet ein zartes weisses Pulver, ist unlöslich in Wasser, löst sich in Ammoniak, leichter in Säuren; mit wässerigem Chlorzink übergossen nimmt es dieses auf (Schindler).

4) ZnGl . 9ZnO + 14HO. Dieses nur durch den Wassergehalt von dem vorigen verschiedene Oxychlorid entsteht, wenn gelöstes Chlorzink mit Kali bis zur anfangenden alkalischen Reaction versetzt wird. Das Chlorid enthält 14 Aeq. Wasser, vollständig wasserfrei nimmt es an der Luft 4 Aeq. wieder auf (Kane).

Persoz[1]) benutzt eine basische Lösung von Chlorzink zum Lösen von Seide, und zum Trennen derselben von Wolle und Pflanzenfaser; zur Darstellung derselben wird eine Lösung von neutralem Chlorzink von ungefähr 1,70 specif. Gewicht mit überschüssigem Zinkoxyd gekocht; die klare Flüssigkeit löst langsam in der Kälte rascher in der Wärme Seide, und zwar in solcher Menge, dass die Lösung die Beschaffenheit einer concentrirten Lösung von arabischem Gummi annimmt.

Wenn man Zinkoxyd mit concentrirter Zinkchloridlösung im passenden Verhältniss zusammenbringt, so verdickt sich die Masse, so dass sie unter Umständen plastisch ist, und erhärtet dann nach einiger Zeit; es bilden sich hier Zinkoxychlorete zum Theil unter merkbarer Wärmeentwicke-

[1]) Compt. rend. T. LV. p. 810; Chem. Centralbl. 1863, S. 165; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVII, S. 299.

lung. Sorel, der diese Erscheinung zuerst beobachtete, machte auf verschiedene Verwendungen des Gemenges von Zinkoxyd und Zinkchlorid aufmerksam; er wendet die Masse z. B. als Kitt zum Abformen u. dgl. an. Man rührt in gelöstes Zinkchlorid von 50° bis 60° B. (1,53 bis 1,70 specif. Gewicht), welches etwa 3 Proc. Borax oder Salmiak in Lösung enthält (was die Erhärtung verlangsamt) das Zinkoxyd (geglühtes Zinkweiss) ein; oder man mischt der Zinkchloridlösung Zinkoxyd zu, welches zuerst mit etwas gelöstem Borax befeuchtet und dann geglüht ist.

Die Masse wird hart wie Marmor, sie zerfällt auch nicht bei 300° C., weder heisses noch kaltes Wasser wirken darauf ein. Säuren lösen sie sehr langsam. Concentrirter wie angegeben darf die Zinkchloridlösung nicht genommen werden, weil sonst die Masse hygroskopisch bleibt. Man kann der Masse beliebige Farben zusetzen, und sie als Kitt zum Abgiessen von Formen gerade wie Gyps und zu ähnlichen Zwecken gebrauchen. Man kann der Masse Glaspulver Sand u. dgl. zusetzen. Man hat solche Mischung als „Pariser Zahnkitt“ namentlich zum Ausfüllen von cariösen Zähnen verwendet, wozu sie sich wegen Härte Unschädlichkeit leichter Anwendbarkeit und Unlöslichkeit besonders eignet; nach Ruge ist die Masse jedoch nicht ganz unlöslich, bringt daher andauernd einen unangenehmen Geschmack im Munde hervor. Nach Feichtinger[1]) stellt man diesen Zahnkitt so dar, dass man 1 Thl. geschlämmtes Glaspulver mit 3 Thln. feinpulverigen durch frisches Ausglühen kohlensäurefreien Zinkoxyds mischt; man setzt dann 50 Thle. concentrirter Zinkchloridlösung von 1,5 bis 1,6 specif. Gewicht mit 1 Thl. Borax in möglichst wenig Wasser gelöst hinzu. Bei der Anwendung mischt man das Zinkoxyd mit der nöthigen Menge der Zinkchloridlösung zu einem gleichförmigen Teige, der alsbald erhärtet. Durch Zusatz von Eisenoxydhydrat kann dem Kitt eine leichte den Zähnen entsprechende Färbung gegeben werden.

In Paris soll man jetzt ganze künstliche Gebisse aus dieser Masse machen.

Sorel hat vorgeschlagen, die beschriebene Masse besonders auch als Anstrichfarbe zu verwenden, indem sie bei passenden Zusätzen so fest wie Oelfarbe ist, vor dieser aber manche Vorzüge besitzt, besonders da sie geruchlos ist, und schnell trocknet. Man kann hier Zinkoxyd mit der passenden Farbe gemischt mit Leimwasser anmachen, und damit einige Mal anstreichen; nach dem Trocknen überstreicht man mit Chlorzinklösung von 25° bis 30° B. (1,20 bis 1,26 specif. Gewicht). Wenn man das Zinkoxyd vor dem Auftragen mit dem Zinkchlorid mischte, so würde die Masse erhärten ehe man damit anstreichen könnte. Man kann diesen Uebelstand vermeiden wenn man der Zinkchloridlösung etwas weinsaures Alkali (neutrales oder saures Kali- oder Natronsalz) zusetzt; zugleich setzt man dieser Lösung um ihr mehr Zähigkeit zu geben etwas Leim oder Stärkmehl zu und erwärmt bei Anwendung von letzterem bis zur Kleisterbildung; danach wird Zinkoxyd mit passenden Farbstoffen gemengt hinzugesetzt. Dieser Anstrich lässt sich auf Holz Papier oder Stein wie auch auf Metall (Zinkblech) anwenden.

Die angegebenen Materialien können auch zur Darstellung einer

[1]) Bayr. Kunst- u. Gewerbebl. 1858, S. 325; Dingl. polyt. Journ. Bd. CL, S. 78; Chem. Centralbl. 1858, S. 761.

durchscheinenden plastischen Masse dienen. Man mischt Kartoffelstärke mit Zinkchloridlösung von hinreichender Concentration, so dass die Stärke nur aufquillt ohne sich zu lösen; man setzt dann Zinkoxyd Permanentweiss oder kohlensauren Kalk u. dgl. hinzu; die Masse wird in Formen gegossen und erhärtet wie Gyps; sie ist danach, wenn nicht zu viel pulverige Substanz zugesetzt war, durchscheinend wie Horn. Die fertigen Gegenstände werden durch ein- oder zweimaliges Bestreichen mit Firniss vor Feuchtigkeit geschützt. *Fe.*

Zinkchlorid, basisches, s. Zinkoxychloret S. 923.

Zinkcyanid, Einfach-Cyanzink, *Cyanetum zinci.* Formel: ZnЄy. Cyanzink bildet sich beim Digeriren von Zinkoxyd oder essigsaurem Zinkoxyd mit Blausäure, sowie beim Fällen von Zinkvitriol mit Cyankalium, oder mit Blausäure nach Zusatz von essigsaurem Alkali.

Zur Darstellung dieses pharmaceutischen Präparats kann man in einer der angegebenen Weisen verfahren; man sättigt Cyanwasserstoff mit wässerigem Ammoniak und fällt damit gelösten Zinkvitriol[1]). Oder man fällt essigsaures Zink mit Blausäure, setzt dann aber etwas Alkali hinzu um die freie Essigsäure grösstentheils zu sättigen, weil sonst viel Cyanzink gelöst bleibt. Oppermann versetzt ein Gemenge von gleichen Aequivalenten Zinkvitriol und essigsaurem Natron mit wenig Essigsäure, und fällt dann mit Blausäure.

Das Cyanzink ist ein weisses geschmackloses Pulver; es löst sich nicht in Wasser oder Weingeist; es löst sich in Wasser auf Zusatz von Mineralsäuren; auch Essigsäure löst ein wenig; es löst sich in kaustischem Kali oder Ammoniak, am leichtesten in Cyanalkalimetallen damit Doppelsalze bildend (s. unten).

Das trockene Cyanzink bei Abschluss der Luft erhitzt verflüchtigt sich zum Theil (bis 25 Proc.), während schwarzes Paracyanzink zurückbleibt. An der Luft erhitzt giebt es Zinkoxyd.

Das Zinkcyanid giebt in wässerigem Ammoniak gelöst beim Verdampfen rhombische Prismen, wahrscheinlich Zinkcyanid-Ammoniak; sie werden durch Wasser zersetzt unter Ausscheidung von Cyanzink; sie verwittern an der Luft; bei Abschluss der Luft erhitzt geben sie Cyanammonium und einen cyanhaltenden Rückstand (Corriol und Berthemot[2]).

Die Doppelsalze von Cyanalkalimetallen mit Cyanzink lassen sich leicht durch Auflösen des letzteren in den Lösungen der Alkalimetallcyanide darstellen; sie sind meistens krystallisirbar und in Wasser löslich; auf Zusatz von Säuren geben sie unter Entwickelung von Blausäure einen Niederschlag von Cyanzink.

Ammonium-Zinkcyanid bildet sich beim Auflösen von Cyanzink in Cyanammonium, oder wenn wässeriges Zinkoxyd-Ammoniak mit Blausäure gesättigt wird. Das Doppelsalz krystallisirt beim Erkalten der heissen Lösung.

Barium-Zinkcyanid, BaЄy . 2ZnЄy, wird durch Fällen von essigsaurem Baryt mit Kalium-Zinkcyanid erhalten; es ist ein weisser pul-

[1]) Vergl. eine genaue Vorschrift von Bette in den Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXI, S. 214. — [2]) Journ. de pharm. T. XVI, p. 444.

veriger in Wasser schwer löslicher Niederschlag, der im trockenen Zustande wasserfrei ist (Rammelsberg). Nach Samselius[1]) ist der so erhaltene Niederschlag, indem bei der Fällung Blausäure frei wird, eine Verbindung von Baryt mit Cyanzink.

Blei-Zinkcyanid, PbCy.2ZnCy, wird durch Fällen aus essigsaurem Blei mit Cyan-Zink-Kalium als weisses Pulver erhalten (Rammelsberg). Nach Samselius ist der Niederschlag Bleioxyd-Cyanzink.

Calcium-Zinkcyanid ist ein ziemlich lösliches Salz (Schindler).

Kalium-Zinkcyanid: KCy.ZnCy. Dieses Doppelsalz entsteht beim Lösen von Cyanzink in Cyankalium, oder wenn man metallisches Zink oder Zinkoxyd in wässerigem Cyankalium unter Zusatz von Blausäure löst; oder man versetzt eine Lösung von 1 Aeq. kohlensaurem Kali mit 1 Aeq. Zinkoxyd und hinreichend Blausäure zur Lösung. Beim Verdampfen der Lösung scheidet das Doppelsalz sich in regelmässigen Octaëdern ab, die zuweilen wasserhell zuweilen trübe sind, sie lassen sich ohne Zersetzung schmelzen. Die Krystalle sind wasserfrei luftbeständig, sie haben einen eigenthümlich süssen Geschmack, lösen sich leicht schon in kaltem Wasser, nicht viel leichter in heissem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt schwach alkalisch und riecht etwas nach Blausäure. Aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von wenig Säure Cyanzink nieder, welches sich im Ueberschuss von Säure wieder löst; Weinsäure fällt aus der Lösung Weinstein, während hier das Cyanzink gelöst bleibt vielleicht als Wasserstoff-Zinkcyanid, HCy.ZnCy (Rodgers).

Natrium-Zinkcyanid, NaCy.2ZnCy + 5HO. Das Salz wird wie das Kaliumsalz erhalten; es krystallisirt erst aus der stark concentrirten Lösung; es bildet weisse glänzende Blättchen, welche sich leichter in Wasser lösen als das Kaliumsalz. Bei 200°C. geben sie das Krystallwasser ab (Rammelsberg).

Viele Metallsalze geben mit Cyan-Zink-Kalium Niederschläge; so wird Kobaltoxydulsalz ziegelroth, Nickeloxydulsalz grauweiss gefällt; Kupfervitriol giebt einen graugelben Niederschlag; Bleizucker Kalksalze Barytsalze u. a. m. werden weiss gefällt. Diese Niederschläge werden meistens als Doppelcyanide von Cyanzink mit Cyanbarium, Cyancalcium u. s. w. angesehen; Samselius hält sie aber für Verbindungen von Metalloxyden mit Cyanzink, indem durch Zersetzung von Wasser hier einerseits Metalloxyd andererseits Blausäure entsteht, welche letztere sich abscheidet (s. oben). Aus Eisenoxyd-Chromoxyd- und Thonerdesalzen wird durch Zusatz von Cyan-Zink-Kalium nur Oxydhydrat gefällt unter Freiwerden von Blausäure.

Schwefelwasserstoffgas fällt aus gelöstem Kalium-Zinkcyanür nur wenig Schwefelzink. *Fe.*

Zinkeisenerz, syn. Franklinit.

Zinkeisenspath ist Eisenspath, in welchem kohlensaures Zinkoxyd als isomorph eingetreten ist; von Breithaupt Kapnit genannt.

Zinkerz, hepatisches, syn. Schalenblende.

[1]) Berzelius' Jahresber. Bd XX, S. 152.

Zinkerze. Die zur Gewinnung von Zinkmetall verwendeten Erze s. unter Zink, Gewinnung, S. 907.

Zinkfahlerz, Kupferblende ist Tennantit, worin ein Theil des Kupfers durch Zink ersetzt vorkommt. *K.*

Zinkfluorid, Einfach-Fluorzink. Formel: ZnF. Zink löst sich in wässerigem Fluorwasserstoff; beim Verdampfen der Lösung bilden sich kleine glänzende rhombische Octaëder, welche die Flächen P.P̆∞.∞P̆2 zeigen, von wasserhaltendem Salz ZnF.4HO (Marignac). Dieses Salz löst sich schwierig aber vollständig in Wasser; leichter löst es sich bei Zusatz von Flusssäure, Salzsäure oder Salpetersäure oder von Ammoniak. Beim Erhitzen an der Luft löst das Salz noch Zinkoxyd.

Das Fluorzink giebt mit Fluoraluminium oder Fluorkalium in Wasser unter Zusatz von Flusssäure gelöst Doppelverbindungen:

Aluminium-Zinkfluorid, $ZnF.Al_2F_3$, bildet lange farblose Nadeln, die sich langsam aber vollständig in Wasser lösen.

Kalium-Zinkfluorid, KF.ZnF, bildet farblose in Wasser lösliche Krystallkörner.

Fluorkalium giebt mit Zinkvitriollösung einen gallertartigen Niederschlag, der nach dem Trocknen ein weisses geschmackloses Pulver ist. Dieselbe Verbindung scheint sich beim Digeriren von Flusssäure mit überschüssigem Zink an der Luft zu bilden. Es ist dieser Körper vielleicht ein basisches Salz. *Fe.*

Zinkfulminansäure, syn. Zinkknallsäure.

Zinkglas, Zinkglaserz, syn. Kieselzinkerz.

Zinkgrammit syn. Kieselzinkerz.

Zinkhyperoxyd. Nach Thénard soll sich beim Behandeln von Zinkoxydhydrat mit Wasserstoffhyperoxyd gallertartiges Zinkhyperoxyd bilden; ob hier ein solches Superoxyd entsteht, ist noch sehr zweifelhaft.

Zinkit, Rothzinkerz, Zinkoxyd, rothes Zinkoxyd, prismatiches Zinkerz, *Zinc oxidé ferrifère*, *Oxide rouge de Zinc*, *Red Oxide of Zinc*, ZnO, mit etwas Eisen und Mangan nach den Analysen von Bruce[1]), Berthier[2]), Hayes[3]), J. D. Whitney[4]) und W. P. Blake[5]) des aus New-Jersey in Nord-Amerika. Das meist mit Franklinit vorkommende Mineral findet sich derb, in individualisirten Massen, grobkörnigen bis dickschaligen Aggregaten und eingesprengt, selten in hexagonalen Prismen, ist blutroth bis orangegelb, an den Kanten durchscheinend bis durchsichtig, demantartig glänzend, hat gelben Strich, die Härte = 4,0 bis 4,5 und das specif. Gewicht = 5,4 bis 5,6. Es ist spaltbar, mehr oder weniger deutlich parallel den Flächen eines hexagonalen Prisma und parallel den Basisflächen. Der Bruch ist muschlig. Vor dem Löthrohre ist der Zinkit unschmelzbar, phosphorescirt, in Salzsäure ist er auflöslich, Chlor entwickelnd in Folge

[1]) Amer. Journ. of Sc. Vol. I, p. 99. — [2]) Annal. des min. T. IV, p. 483. — [3]) Schweigg. Journ. Bd. XLVIII, S. 261. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 169. — [5]) Amer. Journ. Vol. XXXI, p. 371.

des Gehaltes an Manganoxyd. Nach A. A. Hayes [1]) soll die rothe Farbe des Minerals von beigemengten durchsichtigen Eisenglanzschüppchen herrühren und das Mangan als Oxydul darin enthalten sein. *K.*

Zinkjodid, Zinkjodür, Einfach-Jodzink, *Jodetum zinci*. Formel: ZnI. Feinvertheiltes Zink verbindet sich leicht mit Jod unter schwacher Wärmeentwickelung zu farblosem leicht schmelzbarem Jodzink, welches beim Erhitzen in vierseitigen Nadeln sublimirt. Sein specif. Gewicht ist gleich 4,696.

Beim Verdampfen einer wässerigen Lösung von Jodzink, welche durch Digeriren von Jod mit überschüssigem Zink und Wasser bis zur Entfärbung erhalten wird, krystallisirt das wasserfreie Jodür in Octaëdern oder Cubo-Octaëdern. Das Jodzink löst sich leicht in Wasser und zerfliesst schon an der Luft, das specifische Gewicht der Lösungen ist nach Kremers [2]) bei 19,5° C., wenn sie auf 100 Thle. Wasser die beigesetzte Menge Zinkjodid enthalten:

21,5 Jodid	= 1,1715	85,0 Jodid	= 1,5780
30,0 „	= 1,2340	129,0 „	= 1,7871
46,4 „	= 1,3486	232,0 „	= 2,1853
74,4 „	= 1,5121	316,6 „	= 2,3976

Beim Erhitzen an der Luft wird das Jodzink zersetzt unter Bildung von Zinkoxyd und freiem Jod.

Das wässerige Jodzink löst beim Digeriren an der Luft noch Zink auf, und die heiss filtrirte Flüssigkeit scheidet beim Erkalten dann ein basisches Zinkjodid oder Zinkoxyjodid ab (Müller [3]). Beim Digeriren von wässerigem Zink mit Jod bildet sich eine braune Lösung, welche auf 1 Aeq. Zink 2 Aeq. Jod enthält, die sonach als Zinkbijodid oder Zweifach-Jodzink angesehen werden kann (Baup).

Trockenes Jodzink absorbirt nahe 27 Proc. (fast 3 At.) trockenes Ammoniakgas unter Erwärmung, wobei es zu einem weissen lockeren Pulver aufschwillt, welches durch Wasser zersetzt wird unter Abscheidung von Zinkoxyd; es löst sich in Säuren.

Aus einer Lösung von Jodzink in wässerigem Ammoniak scheiden sich beim freiwilligen Verdampfen Krystalle von Jodzink-Ammoniak $ZnI.2NH_3$ in weissen stark glänzenden luftbeständigen platten rechtwinkligen zweigliedrigen Säulen ab; diese Verbindung wird durch Wasser zersetzt wie die vorige Verbindung; trocken bei Abschluss der Luft erhitzt giebt sie Ammoniak und Jodzink, welches sublimirt (Rammelsberg).

Das Zinkjodid bildet mit den Jodalkalimetallen lösliche Doppelsalze, welche aus der concentrirten wässerigen Lösung über Schwefelsäure in Krystallen sich abscheiden; sie sind von Rammelsberg [4]) dargestellt.

Ammonium-Zinkjodid, $NH_4I.ZnI$, ist äusserst zerfliesslich.

Barium-Zinkjodid, $BaI.2ZnI$, bildet sehr zerfliessliche Krystalle.

Kalium-Zinkjodid, $KI.2ZnI$, verhält sich wie das vorige Salz.

[1]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1850, S. 703. — [2]) Poggend. Annal. Bd. CIII, S. 57; Bd. CIV, S. 133; Bd. CXI, S 60. Am zuletzt a. O. giebt Kremers auch seine Versuchsresultate über die Ausdehnung von Zinkjodürlösungen verschiedener Concentration. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVI, S. 441. — [4]) Poggend. Annal. Bd. XLIII, S. 665.

Natrium-Zinkjodid, $NaI . 2ZnI + 3HO$, ist auch sehr zerfliesslich. *Fe.*

Zinkkiesel, Zinkkieselerz, syn. **Kieselzinkerz.**

Zinkknallsäure, syn. **saures knallsaures Zinkoxyd** (s. unter knallsaure Salze Bd. IV, S. 378.

Zinklegirungen. Zink lässt sich mit den meisten Metallen legiren, die Legirungen sind meistens hart, zum Theil spröde. Sie lassen sich direct durch Zusammenschmelzen darstellen, beim Ueberhitzen verflüchtigt sich Zink daraus.

Zink und Aluminium s. bei Aluminium 2. Aufl. Bd. I, S. 633.

Zink und Antimon s. unter Antimon 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 78. Cooke[1]) hat noch weitere Untersuchungen über diese Legirungen veröffentlicht, wonach bei gleichbleibender Krystallform die Zusammensetzung sehr wechselt.

Zink und Blei. Werden Blei und Zink mit einander geschmolzen, so trennen beide Metalle sich beim Erstarren wieder in zinkhaltendes Blei und bleihaltendes Zink (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 96); nach Matthiessen und v. Bose[2]) enthält das Blei 1,6 Proc. Zink, und das Zink 1,2 Proc. Blei.

Nach Reich nimmt Blei 1,3 bis 1,5 Proc. Zink auf; und nach Karsten Zink bis zu 2,5 Proc. Blei.

Zink und Eisen. Beim heftigen Glühen von Eisenfeile mit Zink verbindet sich ein Theil des Zinks mit dem Eisen zu einer weissen spröden Masse. Solches Zink-Eisen bildet sich besonders auch bei wiederholtem oder längerem Schmelzen von Zink in Gefässen von Guss- oder Schmiedeisen; das Zink nimmt hierbei Eisen auf, und das Eisen wird durch Verbindung mit Zink weiss spröde und zuletzt zerfressen. Berthier[3]) und Elsner[4]) haben derartige Legirungen (1 und 2) untersucht, welche sich in eisernen Kesseln angesetzt hatten, sie waren zinnweiss blättrig feinkörnig und spröde, zuweilen krystallinisch. Beim Verzinken von Eisen durch Eintauchen von Eisenblech in schmelzendes Zink löst sich Eisen, und es scheiden sich am Boden dann oft teigige oder krystallinische Legirungen ab. Eine solche ist von Berthier (4) untersucht. Die Legirungen enthielten in 100 Thln.:

	1.	2.	3.	4.
Zink	94,7	93,0	95,3	90,1
Eisen	5,0	6,2	4,3	9,5
Kohle u. fremde Metalle	0,3	0,8	0,4	0,4

Calvert und Johnson[5]) fanden, dass dieser im Zinkbad sich bildende Absatz 6,1 Eisen auf 93,9 Zink enthalte, während das Zink nur geringe Spuren Eisen enthielt. Der Absatz war krystallinisch sehr hart und wenig schmelzbar.

Zink und Gold. Die Legirung von 2 Thln. Zink mit 1 Thl. Gold ist weisser als Zink, feinkörnig, spröde. — 1 Thl. Zink und 1 Thl.

[1]) Sillim. Amer. Journ. [2.] Vol. XXX, p. 194; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 411. — [2]) Lond. Royal Soc. Proceed. Vol. XI, p. 430; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 323. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIV, p. 119. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 303. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLV, p. 462.

Gold ist meist hart politurfähig und soll sich an der Luft nicht leicht oxydiren (Hellot).

1 Thl. Zink auf 11 Thle. Gold ist blassgrüngelb, spröde, von 16,936 specif. Gewicht (Hatchett). 1 Thl. Zink macht noch 60 Thle. Gold spröde.

Zink und Kalium. Durch Zusammenschmelzen der beiden Metalle erhält man eine spröde körnige Masse, die beim Rothglühen schmilzt.

Zink und Kobalt. 1 Thl. Zink verbindet sich mit $^1/_2$ Thl. Kobaltmetall zu einer schwammigen Masse.

Zink und Kupfer. Die Legirungen beider Metalle sind schon seit älteren Zeiten bekannt; des Mossinöcischen Metalls erwähnt schon Aristoteles; Einige nehmen an, dass von dieser Bezeichnung das Wort Messing stamme, wogegen andere Umstände sprechen (Kopp, Geschichte der Chemie). Das Messing ist eine Legirung aus Kupfer und Zink; doch hat diese Legirung je nach Verhältnissen auch andere Namen wie Prinzmetall, Mannheimer Gold, Musivgold u. s. w. (s. unter Messing Bd. V, S. 211 und unter Tomback Bd. VIII, S. 920). Zink schmilzt mit Kupfer in den verschiedensten Verhältnissen zusammen. Die Legirungen sind meistens um so dunkler gelb oder roth je mehr Kupfer, um so weisser je mehr Zink sie enthalten, doch sind einige zinkreichere Legirungen sogar dunkler gelb als manche kupferreichen, so ist die Legirung von 1 Thl. Zink und 1 Thl. Kupfer röther als 1 Thl. Zink und 4 Thle. Kupfer (s. unten); die Legirungen sind meistens weniger dehnbar und hämmerbar aber härter bei grösserem Zinkgehalt; wenn sie mehr als 50 Proc. Zink enthalten sind sie spröde; sie sind schmelzbarer und haben ein geringeres specifisches Gewicht wenn sie zinkreicher sind.

Ausführliche Untersuchungen über Zink-Kupfer-Legirungen sind von Mallet [1]) und von Guettier [2]) angestellt.

Mallet giebt über die Eigenschaften bei verschiedener Zusammensetzung folgende Tabelle [3]):

Zusammensetzung in 100 Thle.		nach Aequivalenten.	Farbe der Legirung.	Bruch.	Specifisches Gewicht [3]).	Bemerkungen.
Kupfer	Zink	Cu : Zn				
90,7	9,3	10 : 1	Röthlichgelb	Grobkrystallin.	8,605	Einige bei hoher Temperatur hämmerbar.
89,8	10,2	9 : 1	Röthlichgelb	Feinkrystallinisch	8,607	
88,6	11,4	8 : 1	Röthlichgelb	Feinkrystallinisch	8,633	
87,3	12,7	7 : 1	Röthlichgelb	Feinkrystallinisch	8,587	
85,4	14,6	6 : 1	Gelblichroth	Feinkrystallinisch	8,591	Bathmetall oder Prinzmetall.
83,0	17,0	5 : 1	Gelblichroth	Feinkrystallinisch	8,415	Deutsches Messing.
79,6	20,4	4 : 1	Blassgelb	Feinkrystallinisch	8,448	Gewalztes Messing.
74,6	25,4	3 : 1	Hochgelb	Feinkrystallinisch	8,397	Englisches Messing.
66,2	33,8	2 : 1	Hochgelb	Feinkrystallinisch	8,299	Deutsches Messing.
49,5	50,5	1 : 1	Dunkelgelb	Grobkrystallin.	8,230	Deutsches Messing für Uhrmacher.
32,8	67,2	1 : 2	Silberweiss	Muschlig	8,283	Sehr spröde, zu hart zum Feilen.
31,5	68,5	8 : 17	Silberweiss	Glasigmuschlig	7,721	
30,4	69,6	8 : 18	Aschgrau	Muschlig	7,836	
29,1	70,9	8 : 19	Silbergrau	Muschlig	8,019	
27,1	72,9	8 : 21	Silbergrau	Muschlig	8,058	Spröde.
24,5	75,5	1 : 3	Aschgrau	Feinkrystallinisch	7,449	Knopfmetall.
16,4	83,6	1 : 5	Dunkelgrau	Feinkrystallinisch	6,605	Spröde.

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXV, S. 378. — [2]) Ebend. Bd. CXIV,

Guettier giebt nachstehende Angaben:

Kupfer.	Zink.	Farbe des polirten Metalls.	Bruch.	Bemerkungen.
90	10	Röthlichgelb	Feinkörnig	Gut zu hämmern.
88	12	Röthlichgelb	Feinkörnig	Gut zu hämmern.
84	16	Rothgelb	Feinkörnig	Gut zu hämmern.
80	20	Dunkelgelb	Grobkörnig	Sehr hämmerbar.
75	25	Gelb	Dichtkörnig	Sehr hämmerbar.
65	35	Hellgrüngelb	Blättrigkrystallin.	Sehr hämmerbar.

Als schmiedbares Messing kommt eine Legirung von 60 Thln. Kupfer mit 40 Thln. Zink vor [1]).

Forbes [2]) fand in einer weissen glänzenden spröden Legirung von 8,09 specif. Gewicht 46,5 Kupfer auf 53,5 Zink entsprechend nahe 7 Atom Kupfer auf 8 At. Zink; eine gelbe krystallinische brüchige Legirung von 7,94 specif. Gewicht enthielt 56,9 Kupfer auf 43,1 Zink nahe 4 At. Cu auf 3 At. Zn.

Storer [3]) schliesst aus seinen Versuchen, dass die Kupfer-Zinklegirungen nicht als Verbindungen in bestimmten Proportionen, sondern als Mischungen isomorpher Metalle zu betrachten seien.

Calvert und Johnston [4]) bezeichnen wenigstens die Legirung Cu_4Zn_3 als eine chemische Verbindung.

Ueber Darstellung und Verwendung von Messing, Tomback und anderen Legirungen s. d. betreffenden Art.

Zink, Kupfer und Blei. Die chinesischen Münzen enthalten nach Genth häufig 56 bis 64 Thle. Kupfer auf 26 bis 35 Thle. Zink neben 1 bis 6 Proc. Blei mit wenig Zinn und Eisen.

Zink, Kupfer und Eisen. Die Legirung von 80 Thln. Zink mit 10 Thln. Kupfer und 10 Thln. Eisen ist als Sorel's unoxydirbares Gusseisen oder weisses Messing [5]) beschrieben; sie ist weiss wie Zink, so hart wie Kupfer und Eisen, zäher als Gusseisen; auch an feuchter Luft soll sie nicht rosten.

Zink, Kupfer und Gold ist eine spröde grobkörnige Metalllegirung.

Zink und Natrium. 4 Vol. Zink geben mit 1 Vol. Natrium nach dem Schmelzen eine bläulichgraue spröde feinblättrige Legirung.

Zink und Nickel. Nickel und Zink schmelzen unter Lichtentwickelung zu sprödem Metall.

Zink, Nickel und Kupfer bilden die als Neusilber (s. d. Art. Bd. V, S. 534) bekannte Legirung.

Zink und Palladium bilden eine spröde Legirung.

Zink und Platin. 1 Thl. Platinschwamm verbindet sich beim Erhitzen mit $1^1/_2$ bis 2 Thln. Zink unter lebhafter Feuerentwickelung;

S. 203. — [3]) Ob die specifischen Gewichte überall richtig bestimmt sind, bleibt zu untersuchen. Es kommt hierbei aber auch unzweifelhaft auf die Stärke des Erhitzens und Schnelligkeit des Erkaltens an.

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 434. — [2]) Chem. Gaz. 1854, p. 393; Pharm. Centralbl. 1855, S. 28. — [3]) Memoirs of the Americ. Acad. New ser. Vol. VIII, p. 27; Sillim. Amer. Journ. [2.] Vol. XXXI, p. 286, 423; Chem. Centralbl. 1861, S. 279; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXII, S. 239. — [4]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 290. — [5]) Polyt. Notizbl. 1854, Nr. 319; Pharm. Centralbl. 1855, S. 63.

die Legirung ist bläulichweiss, sehr hart und leicht schmelzbar, beim Erhitzen an der Luft oxydirt sich das Zink. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure löst sich Zink; nach Boussingault aber nicht vollständig, so dass der Rückstand immer noch Zink enthält. Nach Deville und Debray wird durch Schmelzen von Platin mit Zink und Ausziehen des überschüssigen Zinks mit Salzsäure im Rückstande die Verbindung Zn_3Pt_2 erhalten.

Zink, Platin und Kupfer. Platin und Kupfer mit einander geschmolzen geben auf Zusatz von Zink eine goldfarbige sehr dehnbare Legirung, welche nicht rostet, und erst durch kochende Salpetersäure angegriffen wird. Man hat daher solche Legirungen zum Karatiren von Gold verwendet um ihm eine schönere Farbe und bei Einwirkung von Säuren eine scheinbar höhere Karatirung zu geben. Nach Cooper kommen 1 Thl. Zink zu einer Legirung von 7 Thln. Platin und 16 Thln. Kupfer; nach Burle 1 Thl. Zink und 1 Thl. Messing mit 6 Thle. Kupfer und 1 Thl. Platin, oder 1 Thl. Zink, 1 Thl. Messing, 12 Thle. Kupfer, 2 Thle. Silber, 2 Thle. Platin.

Zink und Quecksilber. Reines Zink und Quecksilber verbinden sich leicht mit einander (s. Zinkamalgame unter Amalgame 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 652). Dass amalgamirtes Zink sich weniger schnell in verdünnten Säuren löst, als gewöhnliches Zink ist (oben S. 897) erwähnt.

Beim Sieden von Kupfer mit Weinstein und Salzsäure unter Zusatz von Amalgam aus 1 Thl. Zink und 12 Thln. Quecksilber bildet sich oberflächlich Messing (falsche Vergoldung).

Zink und Silber. Beide Metalle lassen sich leicht legiren, am besten indem man dem geschmolzenen Silber das Zink zusetzt, wobei sich ein wenig des letzteren Metalls verflüchtigt.

Legirungen von 800 bis 900 Silber auf 1000 Legirung sind weiss, lassen sich gut walzen, und sind leichter schmelzbar als gleich reiche Legirungen von Silber mit Kupfer.

Die Legirungen von 2 At. Silber mit 2 oder 3 At. Zink sind zu brüchig, um sich walzen zu lassen (Péligot).

Zink, Silber und Kupfer. Die Legirungen von 800 bis 900 Silber mit 200 bis 100 Thln. Kupfer und Zink (zu gleichen Theilen) sind klingend elastisch und gut zu walzen; sie sind weisser und leichter schmelzbar als analoge Legirungen von Silber mit Kupfer allein. Péligot [1]) macht darauf aufmerksam, dass die Silber-Zinklegirungen wie die Silber-Zink-Kupferlegirungen sich zum Ausmünzen eignen würden, und dass die Legirungen in mancher Beziehung Vorzüge vor den gewöhnlichen Silber-Kupferlegirungen haben würden.

Zink und Wismuth. Beide Metalle lassen sich nicht legiren; werden sie geschmolzen gemischt, so trennt die Masse sich in zwei Schichten: in Zink welches etwa 2,4 Proc. Wismuth enthält, und in Wismuth welches 8,6 bis 14,3 Proc. Zink enthält (Matthiessen und v. Bose).

Zink und Zinn. Beide Metalle lassen sich leicht zusammenschmelzen; die Legirungen sind härter als Zinn, aber weicher als Zink, sie sind weniger streckbar als Zinn.

Eine Legirung von 11 Zinn mit 1 Thl. Zink giebt ausgeschlagen das unechte Blattsilber. Nach Rudberg erstarrt eine Legirung

[1]) Compt. rend. T. LVIII, p. 647.

$ZnSn_6$ (1 Thl. Zinn auf $10^3/_4$ Thle. Zink) vollständig bei 204° C.; jede andere Legirung erstarrt theilweise bei einer anderen Temperatur, aber ein Theil immer bei 204° C.; so erstarrt ein Theil von $ZnSn_{12}$ bei 220° C.; $ZnSn_4$ bei 230° C., $ZnSn_3$ bei 250° C., $ZnSn_2$ bei 280° C., ZnSn bei 320° C. (Rudberg).

Zink, Zinn und Blei. Diese Legirungen lassen sich leicht darstellen, wenn man in das nicht zu stark erhitzte Zink zuerst Zinn und dann Blei einträgt, und danach mit einem grünen Holz umrührt. Legirungen von 16 Thln. Zinn mit 4 Thln. Blei und 4 Thln. Zink, oder 16 Thln. Zinn mit 3 Thln. Blei und 3 Thln. Zink lassen sich gut auswalzen, und auf der Drehbank verarbeiten; sie sind sehr luftbeständig, und können nach Slater's [1]) Ansicht Pewter oder Britanniametall und ähnliche Legirungen ersetzen; es ist nur zu bedenken, dass Säuren aus diesen Legirungen doch Blei oder Zink lösen können, deren Salze giftig sind (vergl. bei Zinn-Blei unter Zinnlegirungen).

Nach A. und L. Svanberg hat nur die Legirung $ZnSn_9Pb_2$ einen Erstarrungspunkt von 168° C.; alle anderen Legirungen zeigen daneben noch einen oder zwei höhere Erstarrungspunkte:

$Zn_3Sn_{11}Pb_2$	bei 182° C.	$ZnSn_{12}Pb_3$	bei 172° C.
$ZnSn_6Pb$	bei 171° u. 204° C.	$ZnSn_{18}Pb_4$	bei 172° u. 178° C.
$ZnSn_9Pb$	bei 178° u. 183° C.	$ZnSn_{21}Pb_6$	bei 175° C.
$ZnSn_{12}Pb_2$	bei 178° C.	$ZnSn_{33}Pb_{10}$	bei 178° C.

Zink, Zinn und Kupfer. Legirungen dieser Metalle dienen hauptsächlich zur Bronze (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 498); manche Tombacke enthalten neben Zink und Kupfer auch wohl Zinn, zuweilen auch Blei (s. Tomback Bd. VIII, S. 920). Zinkärmere Legirungen von Kupfer mit Zinn dienen zum Theil ihrer Härte wegen zu Maschinentheile (vergl. Analysen von E. Schmid [2]) und von Lafond [3]), und die Untersuchungen über die Achsenlager der Eisenbahnbetriebsmittel in Preussen [4]).

Für Gegenstände welche Stösse auszuhalten haben, benutzt man in Belgien 20 Thle. Kupfer, 6 Thle. Zink und 1 Thl. Zinn; für Gegenstände, welche der Hitze ausgesetzt sind, 68 Thle. Kupfer, 4 Thle. Zink, 2 Thle. Zinn und 1 Thl. Blei.

Nach Reindel [5]) enthielt eine Druckwalze 78,2 Thle. Zink auf 15,8 Thle. Zinn und 5,6 Thle. Kupfer.

Von Paris kommt eine schön hochgelbe goldähnliche Legirung in den Handel als Talmi-Gold; sie enthält 86,4 Thle. Kupfer, 12,2 Thle. Zink, 1,1 Thl. Zinn, 0,3 Eisen, dieses wohl nur als Verunreinigung. Die Legirung wird zu Uhrketten u. dgl. verarbeitet, die dann noch leicht vergoldet werden.

Calvert und Johnson nehmen an, dass die Legirungen $ZnCu_{10}Sn$ und $ZnCu_{18}Sn$ bestimmte chemische Verbindungen seien, denn sie werden von Salpetersäure von 1,1 und von concentrirter Salzsäure nur wenig, von Schwefelsäure von 1,6 specif. Gewicht gar nicht angegriffen. Beide Legirungen sind ihrer Härte wegen besonders für Maschinentheile geeignet.

[1]) Chem. Gaz. 1858, S. 379; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 447. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 456. — [3]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 456. — [4]) Polyt. Centralbl. 1860, S. 33. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 225.

Zink, Zinn, Kupfer und Blei. Die Bronzen und auch mancher Rothguss enthalten wohl neben den ersten drei Metallen auch etwas Blei. Als besondere solche Legirungen werden noch angeführt: *British bel Metal* aus 5,6 Thln. Zink, 10,1 Thln. Zinn, 80,0 Thln. Kupfer und 4,3 Thln. Blei; und das *Bidderyware* aus Indien aus 3 Thln. einer Kupfer- Blei- Zinn-Legirung (16 Thle. Kupfer 4 Thle. Blei und 2 Thle. Zinn) auf 16 Thle. Zink (Wilkins).

Zink, Zinn und Quecksilber s. unter Amalgame 2. Aufl. Bd. I, S. 654. *Fe.*

Zinkmalachit, syn. Aurichalcit.

Zinkmehl ist erdiges oder ochriges Kieselzinkerz genannt. *K.*

Zinkmethyl s. unter Zinkradicale organische.

Zinknitret, Stickstoffzink, Zinknitrid s. unter Stickstoffmetalle Bd. VIII, S. 305.

Zinkocher, syn. Zinkmehl.

Zinkode, Zinkoïd nannte Graham die Anode, den positiven Pol eines galvanischen Elementes.

Zinkosit nannte A. Breithaupt [1]) das am Baranco Jaroso in der Sierra Almagrera in Spanien vorkommende wasserfreie schwefelsaure Zinkoxyd, welches orthorhombisch wie Baryt und Anglesit krystallisirt, aber nur mikroskopische Krystalle bildet. Die Spaltungsflächen scheinen wie bei Baryt zu sein; der Bruch ist muschlig. Der Zinkosit ist weiss, grau bis weingelb, glasartig demantglänzend, durchsichtig bis durchscheinend, hat die Härte = 3,0 und das specif. Gewicht = 4,331. Auf trockenem und nassem Wege ergaben sich die Reactionen auf Zinkoxyd und Schwefelsäure. Im Glaskolben erhitzt giebt er kein Wasser. Mit neutralem oxalsauren Kali auf Kohle geschmolzen und die Masse auf Silberblech befeuchtet gab deutlich hepatischen Geruch und schwärzte das Blech. Auf Kohle liess sich das Zink durch starken gelblich weissen Beschlag erkennen. *K.*

Zinkoxamid, Zersetzungsproduct von Oxamid durch Zinkäthyl s. S. 946.

Zinkoxychlorete, Zinkoxychloride, s. S. 923.

Zinkoxyd, Zinkweiss, Zinkblumen, *Zincum oxydatum album*, *flores zinci* zum Theil. Formel: ZnO. Das einzige mit Sicherheit bekannte Oxyd des Zinks; es verhält sich basisch. Dieses Oxyd findet sich verunreinigt mit Manganoxyden im Rothzinkerz, neben viel Eisenoxyd im Franklinit; verbunden mit Kohlensäure im Zinkspath oder Galmei, mit Kieselsäure in dem Kieselgalmei. Das Zinkoxyd bildet sich beim Verbrennen von Zink an der Luft, sowie beim Glühen der Zinksalze mit flüchtigen Säuren. Das Zinkoxyd wird zuweilen als Nebenproduct beim Ausschmelzen zinkischer Erze erhalten; bei Erzen welche nur wenig Zink enthalten wird das Zink oft auf eine im obern

[1]) Berg- u. hüttenm. Zeitg. Bd. VI, S. 100.

Theil des Ofens angebrachten Platte dem Zinkstuhl gesammelt; bei Erzen die kaum nachweisbare Spuren von Zink enthalten sammelt sich unreines Zinkoxyd zuweilen in dichten Massen dem sogenannten Ofenbruch, Ofengalmei, *Cadmia fornacum*, der von Zeit zu Zeit losgebrochen werden muss; zuweilen bilden sich an einzelnen Stellen der Hohöfen auch wohl krystallinische Ueberzüge von Zinkoxyd; Calvert[1]) und Mallet[2]) fanden solche Incrustationen aus Hohöfen, von folgender Zusammensetzung:

	C.	M.		C.	M.
Zinkoxyd	93,0	97,7	Kohle	2,4	0,1
Eisenoxyd	2,1	1,2	Kieselsäure	0,4	0,6
Zinksulfid	2,0	—			

Fehling fand im Innern eines Backsteines aus dem Schacht eines Hohofens, wo sich durch Reissen eine Höhlung gebildet hatte, krystallinisches ganz reines eisenfreies Zinkoxyd.

Beim Einschmelzen von Zink in Tiegeln bilden sich zuweilen sechsseitige Krystalle von Zinkoxyd (Vernon).

Beim Schmelzen von Zink oder von Messing bildet sich mehr oder weniger unreines Zinkoxyd, welches seit älteren Zeiten als *Tutia*, *T. alexandrina* bezeichnet ward; wenn es weisser ist auch wohl als *Pompholix* oder *Nihil album*. Jetzt kommen unter diesen Namen oft künstliche Gemenge von Gyps Thon u. dgl. vor, die wenig oder selbst keine Spur Zinkoxyd enthalten.

Krystallisirtes Zinkoxyd wird durch Erhitzen von Chlorzink in einem Strom Wasserdampf erhalten (Daubrée).

Das gewöhnliche amorphe Zinkoxyd wird theils auf trockenem theils auf nassem Wege dargestellt.

Das erstere *Zincum oxydatum album via sicca paratum* der Pharmakopöen früher als *Flores Zinci* officinell wird durch Glühen von Zinkmetall bei Zutritt von Luft dargestellt; man erhitzt hierzu das Zink in einem schräg im Ofen stehenden hessischen Tiegel bis zum Glühen, so dass nach dem Zurückschieben der grauen Haut von der Oberfläche des schmelzenden Zinks dieses mit hellleuchtender Flamme zu Zinkoxyd verbrennt; das dabei auf der Oberfläche des Metalls sich bildende lockere wollige Oxyd wird in dem Maasse als es sich bildet mit einem eisernen Löffel abgenommen, damit die Luft wieder zu dem Metall dringen, und dieses nach und nach vollständig zu Oxyd verbrennen kann. Ein kleiner Theil des Zinks wird hier durch den Luftzug fortgerissen, und die dabei sich bildenden leichten Flocken von Zinkoxyd wurden früher als *Lana philosophica* bezeichnet. Das durch Verbrennen von reinem Zink erhaltene Zinkoxyd enthält meistens noch geringe Mengen Metall beigemengt; es wird durch Abschlämmen davon getrennt, und dann nochmals geglüht.

Das Zinkoxyd wird durch Verbrennen von Zink an der Luft auch im Grossen dargestellt behufs der Verwendung als Zinkweiss (s. d. Art. S. 962). Das Oxyd lässt sich ferner durch starkes Erhitzen von basisch-kohlensaurem Zinkoxyd darstellen; zur Gewinnung dieses Präparats muss zuerst auf nassem Wege ein reines Zinksalz dargestellt werden; man bringt dazu überschüssiges Zink in verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, so dass auch nach längerem Digeriren ein Theil Zink noch ungelöst

[1]) Sillim. Americ. Journ. [2.] Vol. XXIII, p. 185. — [2]) Ibid. p. 184.

bleibt; die Lösung enthält jetzt ausser Zink nur noch Eisenoxydul und Manganoxydul, während Blei Kupfer Kadmium u. s. w. im ungelösten Rückstand bleiben; die filtrirte Lösung wird dann mit Chlorgas oder etwas unterchlorigsaurem Natron behandelt um das Eisen und Mangan in Oxyd zu verwandeln; wird nun die Lösung mit etwas kohlensaurem Natron versetzt, so fällt zuerst Eisenoxyd und Manganoxyd nebst wenig basischem Zinkoxydcarbonat, sowie auch Kobalt- und Nickeloxyd, wenn diese Metalle vorhanden waren. Man kann die unreine Lösung, um Eisen und Mangan zu fällen, auch mit basisch-kohlensaurem Zinkoxyd digeriren, wo sich die genannten Oxyde abscheiden. Die filtrirte Lösung enthält reines Zinksalz; sie wird nun durch kohlensaures Natron gefällt, am besten in der Weise dass man in die kochende Lösung von kohlensaurem Natron langsam gelöstes Zinksalz tröpfeln lässt, so dass die Flüssigkeit nicht aus dem Sieden kommt, und dass auch zuletzt noch etwas kohlensaures Natron im Ueberschuss bleibt. Der Niederschlag setzt sich bald ab, und wird vollständig ausgewaschen und getrocknet, danach wird er in einem Tiegel mässig erhitzt, bis Wasser und Kohlensäure vollständig verjagt sind; Mohr nimmt dazu einen Glaskolben, da die Hitze nur schwach zu sein braucht. Das so erhaltene Zinkoxyd wird nöthigenfalls nochmals mit Wasser ausgewaschen um alle Spuren von Schwefelsäure oder Natronsalz zu entfernen; dieses Präparat ist dann das *Zincum oxydatum album via humida paratum* mancher Pharmakopöen.

Das Zinkoxyd kann auch durch Glühen eines Gemenges von 1 Thl. calcinirter Soda mit 2 Thln. krystallisirtem schwefelsauren Zink und Auswaschen des Rückstandes erhalten werden.

Das Zinkoxyd bildet wenn es krystallisirt ist sechsseitige durchsichtige gelbliche Säulen von etwa 6,0 specif. Gewicht. Das in der angegebenen Weise aus Zink oder Zinksalz dargestellte Zinkoxyd wird als weisses amorphes Pulver von ungefähr 5,6 specif. Gewicht erhalten; es ist unlöslich in Wasser; nach Bineau [1]) ist manches Oxyd (wohl das auf nassem Wege dargestellte) in etwa 1 Millionentheil Wasser löslich. Beim Erhitzen wird das Oxyd vorübergehend citrongelb, beim Erkalten aber wenn es rein ist wieder weiss; man hat früher geglaubt, dass auch die vorübergehende gelbe Färbung von einem fremden Körper herrühre; diese Erscheinung zeigt sich aber selbst bei dem reinsten Oxyd; unreines Oxyd besonders eisenhaltendes ist auch nach dem Erkalten noch etwas gelblich; reines Zinkoxyd wird dabei aber wieder vollkommen weiss. Das Zinkoxyd leuchtet beim Glühen mit hellem Licht; es leuchtet nach dem Glühen auch noch eine Zeit im Dunkeln. Es ist sehr feuerbeständig; nur in der heftigsten Weissglühhitze soll es etwas flüchtig sein. Das Zinkoxyd wird leicht durch Kohle reducirt, schwieriger durch Wasserstoff oder Kohlenoxyd, bei Anwendung einer starken Batterie von 370 Bunsen'schen Elementen wird erwärmtes Oxyd reducirt (Lapschin und Tichanowitsch); mit Schwefel erhitzt giebt es Schwefelmetall und schweflige Säure, mit trockenem Chlorgas in der Glühhitze behandelt giebt es Zinkchlorid welches überdestillirt und Sauerstoffgas. Es ist eine starke Base, löst sich in Säuren vollständig und ohne Aufbrausen und bildet damit die Zinkoxydsalze.

[1]) Compt. rend. T. XLI, p. 509.

Das Zinkoxyd verhält sich auch den schwächeren Basen M_2O_3 gegenüber als Base; eine solche salzartige Verbindung von Zinkoxyd mit Thonerde ist der Gahnit; aus einer Lösung von Zinkoxyd in Kali fällt auf Zusatz von Chromoxydhydrat eine grüne Verbindung $ZnO . Cr_2O_3$ (Chancel). Ebelmen [1]) erhielt solche Verbindungen krystallisirt, indem er die Gemengtheile mit Borsäure längere Zeit in einem Thonwaarenofen bis zum Verflüchtigen der Borsäure erhitzte; Chromoxyd-Zinkoxyd: $ZnO . Cr_2O_3$, bildet kleine glänzende schwarzgrüne Octaëder von 5,309 specif. Gewicht; Eisenoxyd-Zinkoxyd: $ZnO . Fe_2O_3$ (natürlich als Franklinit vorkommend) bildet mikroskopische glänzende schwarze Octaëder von 5,132 specif. Gewicht; Thonerde-Zinkoxyd (Gahnit): $ZnO . Al_2O_3$, farblose Octaëder härter als Quarz von 4,58 specif. Gewicht.

Ist ein Gemenge von Zinkoxyd mit Eisenoxyd geglüht, so löst Salzsäure daraus das überschüssige Zinkoxyd, und lässt einen Körper von der constanten Zusammensetzung $ZnO . Fe_2O_3$ (Reich).

Das Zinkoxyd wird im Grossen als Malerfarbe unter dem Namen Zinkweiss (s. S. 962) gebraucht; dieses Product ist natürlich nicht rein; das Oxyd wird ferner für arzneiliche Zwecke bereitet, als *Flores zinci* officinell, es wird nach der Vorschrift der Pharmakopoe auf trockenem oder auf nassem Wege dargestellt; zu dem ersteren muss natürlich reines Zinkmetall genommen werden um chemisch reines Oxyd zu erhalten; das auf nassem Wege dargestellte Oxyd enthält wohl meistens geringe Spuren Schwefelsäure und Natronsalz, es ist aber lockerer als das durch Glühen erhaltene Oxyd und meistens auch wohl leichter löslich; es wird wegen dieser Eigenschaften in England vorzugsweise verwendet, während man in Deutschland das auf trockenem Wege dargestellte chemisch reine Product vorzieht vielleicht mit Unrecht.

Das officinelle Zinkoxyd muss rein sein, es darf an kochendes Wasser nichts abgeben (Chlornatrium oder schwefelsaures Natron wenn auf nassem Wege dargestellt und unvollständig ausgewaschen); es muss sich in verdünnter Säure ohne Gasentwickelung lösen (Kohlensäure oder Wasserstoff, letzteres wenn Zinkmetall vorhanden); die Auflösung in Salpetersäure darf weder auf Schwefelsäure noch auf Salzsäure reagiren; sie darf durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden (Blei Kupfer Kadmium Arsen); Schwefelammonium muss die mit Ammoniak neutralisirte Lösung rein weiss fällen (dunklere Färbung bei Gegenwart von Eisen Kobalt Nickel); die mit Schwefelammonium ausgefällte Lösung darf weder auf Kalk noch auf Magnesia reagiren; die schwach saure Lösung muss mit Blutlaugensalz einen rein weissen nicht bläulichen Niederschlag (Eisen) geben. Auch Rhodankalium darf keine rothe Färbung (von Eisen) geben.

Man hat ferner angefangen das Zinkoxyd statt Bleioxyd zur Fabrikation von Krystallglas zu verwenden, schon 1851 war bei der Ausstellung in London solches Zinkkrystallglas von Paris ausgestellt; später hat Newton [2]) sich ein Patent für Zinkglasfabrikation ertheilen lassen. *Fe.*

Zinkoxyd, kohlensaures, syn. Zinkspath.

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXIII, p. 34. — [2]) Repert. of Pat. Inv. Fevr. 1861, p. 104; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLX, S. 397.

Zinkoxyd, natürliches, syn. Zinkit.

Zinkoxyd, rothes, syn. Zinkit.

Zinkoxydhydrat. Wasserfreies Zinkoxyd verbindet sich nicht mit Wasser. Wird eine Lösung von Zinkoxydsalz mit Kali Natron oder Ammoniak gefällt, so scheidet sich weisses gallertartiges Zinkoxydhydrat ab, welches sich in überschüssigem Kali oder Ammoniak leicht löst. Krystallisirt wird das Zinkoxydhydrat ZnO.HO erhalten, wenn man bei Abschluss der Luft Zink mit Eisen (Runge. Schindler) oder mit Blei oder Kupfer (Nicklès) in wässeriges Ammoniak bringt, es entwickelt sich Wasserstoffgas, und nach längerer Zeit bilden sich wasserhelle Krystalle von Zinkoxydhydrat auf dem Zink; sie sind um so grösser je langsamer sich der Wasserstoff entwickelte; die Krystalle sind rhombische Prismen von 2,677 specif. Gewicht.

Cornu[1]) erhielt Zinkoxydhydrat ZnO.HO in geraden Prismen mit rhombischer Base, indem er ein mit Messingdraht umwickeltes Zinkblech in eine Lösung von Zinkoxyd in Ammoniak brachte; man bemerkt schon nach einigen Wochen die Bildung mikroskopischer Krystalle; sie werden nur sehr allmälig grösser; das Wasser verlieren sie erst bei ziemlich hoher Temperatur; durch Schwefelsäure und Salzsäure werden sie wenig angegriffen.

Ein anderes Zinkoxydhydrat ZnO.2HO setzt sich ab beim längeren Stehen einer gesättigten Lösung von Zinkoxyd in Natronlauge bei Abschluss der Luft; es sind farblose wie es scheint reguläre stark diamantglänzende Octaëder, die nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser und Trocknen über Chlorcalcium Durchsichtigkeit und Glanz behalten; beim Uebergiessen mit heissem Wasser werden sie weiss.

Das durch Fällen erhaltene Zinkoxydhydrat ist ein weisses amorphes Pulver.

Das Zinkoxydhydrat löst sich in verdünnten Säuren wie in ätzenden Alkalien und auch in kohlensaurem Ammoniak. Beim Erhitzen verliert es leicht das Hydratwasser. *Fe.*

Zinkoxydsalze. Das Zinkoxyd ist eine einsäurige starke Base; sie bildet mit den Säuren die Zinkoxydsalze; diese werden durch Lösen von Zink von Zinkoxyd oder kohlensaurem Zinkoxyd in wässerigen Säuren erhalten. Sie sind farblos, wenn die Säure farblos ist, sie zeigen einen unangenehmen herben metallischen Geschmack und wirken brechenerregend; die in Wasser unlöslichen Salze lösen sich in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, zum Theil auch in kochender Salmiaklösung; einige sind löslich in Wasser, die Lösung reagirt sauer. Beim Glühen verlieren die Zinkoxydsalze die Säure, wenn sie flüchtig ist; die Schwefelsäure entweicht schwierig, indem sie in schweflige Säure und Sauerstoff zerfällt. Die Lösungen der Zinkoxydsalze werden durch die Alkalien gefällt; der gallertartige Niederschlag von Zinkoxydhydrat löst sich in überschüssigem Alkali auch in Ammoniak; aus den verdünnten alkalischen Lösungen scheidet sich beim Kochen das Zinkoxydhydrat wieder ab. Kohlensaure Alkalien fällen weisses basisch-

[1]) Bullet. de la soc. chim. de Paris 1863, p. 64; Chem. Centralbl. 1863, S. 896.

kohlensaures Zinkoxyd, das sich bei Anwendung von kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, nicht bei kohlensaurem Kali oder Natron. Doppelt-kohlensaure Alkalien fällen die Zinksalze unter Freiwerden von Kohlensäure. Phosphorsaures Natron giebt einen weissen in ätzendem Alkali löslichen Niederschlag. Cyankalium fällt weisses Cyanzink im Ueberschuss der Fällungsmittel löslich. Blutlaugensalz fällt die Lösungen weiss, Ferridcyankalium gelbroth; beide Niederschläge sind in Salzsäure löslich.

Schwefelammonium fällt die neutralen Lösungen der Zinkoxydsalze weiss; nach Terreil[1]) ist die Fällung von Zink aber unvollständig bei Gegenwart von freiem Ammoniak oder von Ammoniaksalzen; nach Fresenius[2]) fällt farbloses Schwefelammonium neutrale Zinksalzlösung nur langsam; gelbes Schwefelammonium fällt eine Lösung, welche 0,0002 Zinkoxyd enthält gar nicht; die Gegenwart von Salmiak bewirkt eine schnellere und vollständigere Fällung von Schwefelzink auch bei Gegenwart von freiem Ammoniak; bei hinreichendem Salmiakzusatz wird das Zink auch durch gelbes Schwefelammonium vollständig gefällt; freies Ammoniak verlangsamt den Absatz, hindert aber nicht die vollständige Fällung des Schwefelzinks. Das gefällte Zinksulfid löst sich weder in Schwefelammonium noch in Aetzkali oder Essigsäure, wohl aber in verdünnten Mineralsäuren. Schwefelwasserstoff fällt aus den neutralen Lösungen der Zinksalze mit stärkeren Säuren nur wenig weisses Schwefelzink. Nach Wernicke fällt Schwefelwasserstoff aus neutraler Zinkvitriollösung um so mehr Schwefelzink, je verdünnter die Lösung ist. Nach Elliot und Store muss eine Zinksalzlösung, damit sie nicht durch Schwefelwasserstoff gefällt wird, um so mehr freie Säure enthalten, je verdünnter sie ist. Aus basischen Lösungen fällt Schwefelwasserstoff Zink vollständig als Schwefelzink. Bei Gegenwart hinreichend freier Schwefelsäure Salzsäure oder Salpetersäure entsteht keine Fällung; aus gelöstem essigsauren Zink wird in verdünnter Lösung auch bei Gegenwart freier Essigsäure alles Zink durch Schwefelwasserstoff gefällt.

Kohlensaurer Baryt, Strontian oder Kalk fällen die Zinkoxydsalze nicht in der Kälte, beim Kochen aber vollständig (Demarçay).

Oxalsäure fällt die Zinkoxydsalze auch bei Gegenwart von freier Säure, der Niederschlag löst sich in kaustischem Alkali auch in Ammoniak; lösliche Zinksalze zersetzen beim Kochen selbst den oxalsauren Kalk, oxalsaures Zink und lösliches Kalksalz bildend (Reynoso).

Beim Glühen mit Soda auf der Kohle in der inneren Löthrohrflamme geben die Zinksalze einen beim Erkalten weissen, in der Hitze gelben Beschlag; mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und in der äusseren Löthrohrflamme geglüht färbt sie sich grün; diese Farbe tritt erst nach dem Erkalten ganz deutlich hervor. *Fe.*

Zinkoxysulfuret, s. unter Zinksulfuret.

Zinkphenylamid, Product der Einwirkung von Zinkäthyl auf Anilin s. S. 946.

Zinkphosphoret, Phosphorzink (s. unter Phosphorme-

[1]) Compt. rend. T. XLV, p. 652; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 481.
[2]) Ebendas. Bd. LXXXII, S. 263.

talle Bd. VI, S. 297). Phosphorzink ist in neuester Zeit von Hooslef[1]) dargestellt und untersucht.

Zinkoxyd in Phosphordampf geglüht giebt eine schwarze krystallinische Masse mit etwas rothem Phosphorzink (s. unten); mit Salzsäure behandelt löst ein Theil der Masse sich unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, es bleibt aber ein krystallinisches Phosphorzink ungelöst zurück.

Zinkoxyd in Phosphorwasserstoffgas geglüht giebt ein grauschwarzes pulveriges in Salzsäure unlösliches Phosphorzink. Auf gelöstes essigsaures Zink wirkt Phosphorwasserstoff nicht ein.

Phosphorzink von der Formel Zn_3P ward durch starkes Glühen von 2 Aeq. Zinkoxyd mit 1 Aeq. Phosphorsäure und 7 Aeq. Kohle in einer Thonretorte erhalten; es fand sich im Halse der Retorte als dichtes dunkelstahlfarbenes sprödes Sublimat; Salzsäure löst es unter Entwickelung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Beim Glühen von metaphosphorsaurem Natron mit Zinkspänen in einer beschlagenen Glasretorte bildete sich Phosphorzink als gelbrothes wolliges Sublimat neben einer schwarzen geschmolzenen Masse; die Zusammensetzung ist nicht bestimmt.

Das gelbrothe sublimirte Phosphorzink enthält vielleicht die rothe Modification von Phosphor; es ist luftbeständig; beim Abschluss der Luft erhitzt wird es vorübergehend schwarz; an der Luft erhitzt verbrennt es mit weisser leuchtender Flamme; Salzsäure wirkt nicht darauf ein. Die neben der vorgehenden erhaltene geschmolzene schwarze Masse hinterlässt beim Auskochen mit Salzsäure ein aus grauen metallglänzenden Blättchen bestehendes krystallinisches Pulver von Phosphorzink ZnP; es verbrennt beim Erhitzen an der Luft, wird aber selbst von heisser Salzsäure nicht zersetzt. *Fe.*

Zinkphyllit, syn. **Hopëit**.

Zinkpol, früher als Bezeichnung für den positiven Pol der Säule genannt, weil hier gewöhnlich Zink den Schluss der Säule bildet (s. unter Elektricität 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 710).

Zinkradicale, organische Organozinkverbindungen. Das Zink vereinigt sich mit den Alkoholradicalen (Methyl, Aethyl und Amyl) zu eigenthümlichen Verbindungen, die man in der Regel durch die Einwirkung von Zink auf die Jodüre der Alkoholradicale gewinnt. Diese Verbindunngen sind unzersetzt flüchtige Flüssigkeiten, die äusserst leicht oxydirbar sind, so dass sie an der Luft rauchen oder sich selbst entzünden. Bei sparsamem Zutritt von Sauerstoffgas vereinigen sie sich damit zu starren Körpern und zwar scheint es, dass sie zuerst 1 Aeq., dann aber noch ein weiteres Aequivalent Sauerstoff binden. Chlor, Brom und Jod vereinigen sich mit ihnen nicht ohne Zersetzung. Jod bildet damit Jodzink und das Jodür des Alkoholradicals; das zuerst entstandene Jodzink vereinigt sich anfangs mit 1 Aeq. der organischen Zinkverbindung, die erst durch weiteres Jod völlig zersetzt wird.

Ausser mit Sauerstoff und Zinkjodür (wahrscheinlich auch Chlorür

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 101.

und Bromür) bilden diese Körper auch mit Aether, Methyloxyd und einigen Salzen lose Verbindungen.

Die 1 Aep. Zink (32,5 Gew.-Thle.) enthaltende Menge der Verbindungen enthält auch 1 Aeq. Alkoholradical und bildet im Dampfzustande 2 Volumen; neuerdings wird indess auch das Atom des Zinks häufig doppelt so schwer angenommen, wonach das Molekül der Verbindungen aus 1 Atom Zink (Zn) und 2 Atomen Alkoholradical bestehen würde.

Zinkäthyl.

Aethylzink. Formel: C_4H_5Zn. Entdeckt von Frankland[1]) (1849). Es entsteht bei dem Erhitzen von Zink mit Jodäthyl auf 150° C., neben freiem Aethyl, Aethylen, Aethylwasserstoff und Jodzink. Die Bildung der gasförmigen Nebenproducte lässt sich fast ganz verhindern, wenn man das Jodäthyl mit Aether vermischt und Sorge trägt, jede Beimengung von Wasser zu vermeiden.

Es entsteht hierbei stets eine beträchtliche Menge der Doppelverbindung von Zinkäthyl mit Zinkjodür $ZnC_4H_5 + ZnI$, welche erst bei stärkerer Hitze in ihre Bestandtheile zerfällt.

Zur Darstellung kleiner Mengen von Zinkäthyl kann man granulirtes Zink in einer starken Glasröhre mit einem Gemenge gleicher Volume von Jodäthyl und wasserfreiem Aether übergiessen, und die zugeschmolzene Glasröhre im Oelbad oder Luftbad einige Stunden auf 150°C. erhitzen. Da inzwischen bei der verhältnissmässig hohen Temperatur ein starker Druck im Innern der Röhre stattfindet, so kann leicht eine Explosion derselben erfolgen, weshalb man besondere Vorsichtsmaassregeln dabei zu treffen hat. Am besten nimmt man das Erhitzen der Glasröhren in dem von Frankland[2]) beschriebenen, nach Art des Papin'schen Digestors construirten Apparat vor, und erhält eine Temperatur von 130° bis 150°C. 12 bis 18 Stunden lang. Oeffnet man hierauf die Glasröhren an dem in eine feine Spitze ausgezogenen Ende, so entweicht wenig Gas, wenn jede Spur von Feuchtigkeit ausgeschlossen war. Man verbindet hierauf die Spitze der Glasröhre mit dem Tubulus einer mit trockener Kohlensäure gefüllten Retorte und erhitzt sie im Oelbad allmälig auf 190° C., wobei zuerst Aether dann aber Zinkäthyl überdestillirt. Hat man den Inhalt einer Anzahl von Glasröhren überdestillirt, so kann man zur Gewinnung des reinen Zinkäthyls (für viele Anwendungen des Zinkäthyls lässt sich die Mischung desselben mit Aether unmittelbar gebrauchen) die Retorte mit einer gleichfalls mit Kohlensäure gefüllten Vorlage in Verbindung setzen und nachdem man ein Thermometer durch den Tubulus der Retorte eingeführt hat, durch fractionirte Destillation den Aether von dem Zinkäthyl trennen. Der Siedepunkt des Gemenges steigt allmälig und sobald er 118° C. beträgt lässt man erkalten und ersetzt die Vorlage durch eine neue, die zuvor mit Kohlensäure gefüllt wurde, worauf beim Erhitzen reines Zinkäthyl überdestillirt.

Statt der Glasröhren wendet Frankland[3]) zur Darstellung grös-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 213; ferner ebend. Bd. LXXXV, S. 329; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 421; Chem. Centralbl. 1853, S. 225. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 30. (Vergl. Handwörterb. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 617.) — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 28; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXV, S. 22; Chem. Centralbl. 1855; S. 545.

serer Mengen von Zinkäthyl einen aus geschlagenem Kupfer gearbeiteten Apparat (Fig. 51 und 52) an. Er besteht aus einer Röhre von 18 Zoll Länge, $1\frac{1}{4}$ Zoll innerem Durchmesser und $\frac{1}{2}$ Zoll Wandstärke. Die Röhre ist aus einem Stück Kupfer gefertigt, und unten durch ein eingeschraubtes Stück Metall verschlossen. Am oberen offenen Ende ist ein 1 Zoll dicker $4\frac{1}{2}$ Zoll breiter eiserner Kopf *bb* angeschraubt. Das Gefäss ist verschliessbar durch den eisernen Deckel *dd*, von denselben Dimensionen wie der aufgeschraubte Rand. Der Deckel ist in der Mitte unten mit einem $\frac{1}{4}$ Zoll hervorstehenden kreisförmigen Vorsprung versehen, welcher in die kupferne Röhre passt. Der Deckel *dd* wird auf den Rand *bb* mittelst drei Schrauben von $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke befestigt, die in den Rand eingreifen. Vollkommen dichter Verschluss wird mittelst einer zwischengelegten Bleiplatte bewirkt. Der Deckel hat in der Mitte eine $\frac{1}{2}$ Zoll weite durch die mit einem übergreifenden Rand versehene Schraube *e*, welche auch durch zwischengelegten Bleiring luftdicht zu verschliessen ist. Diese Oeffnung dient zum Füllen des Apparats wie zum Herauslassen der Gase.

Fig. 51.

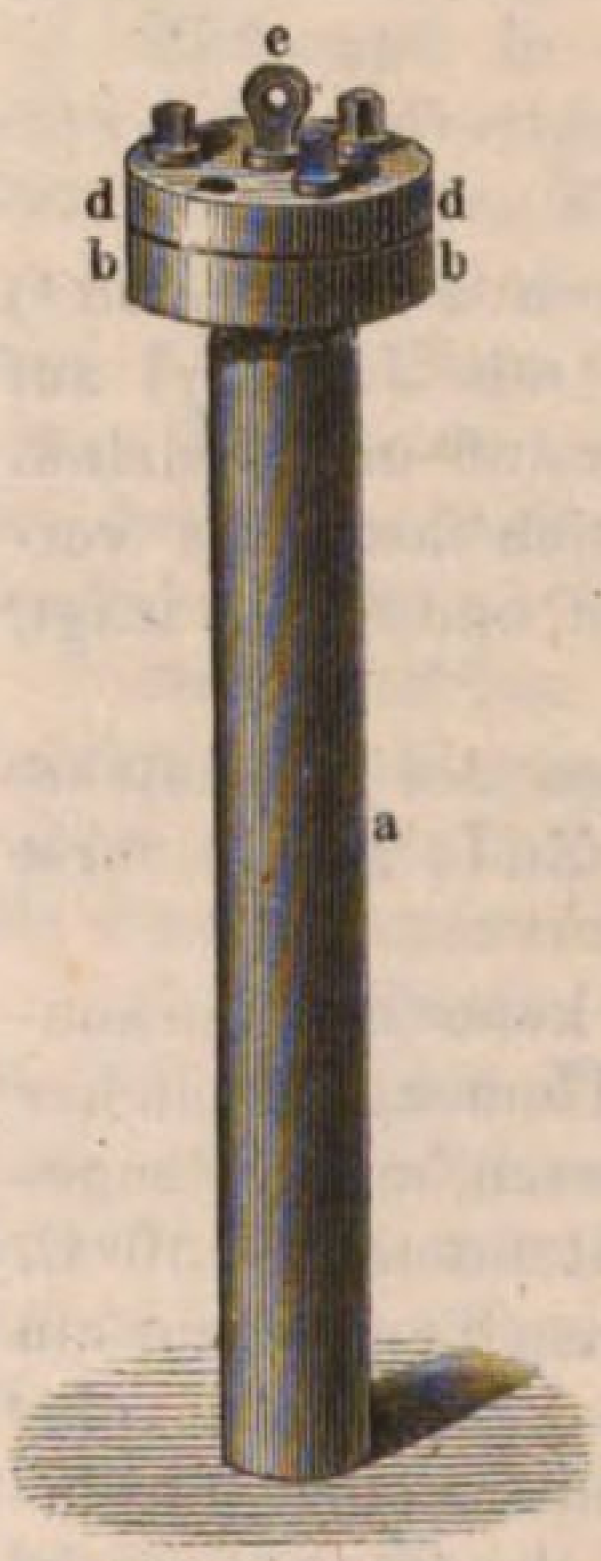
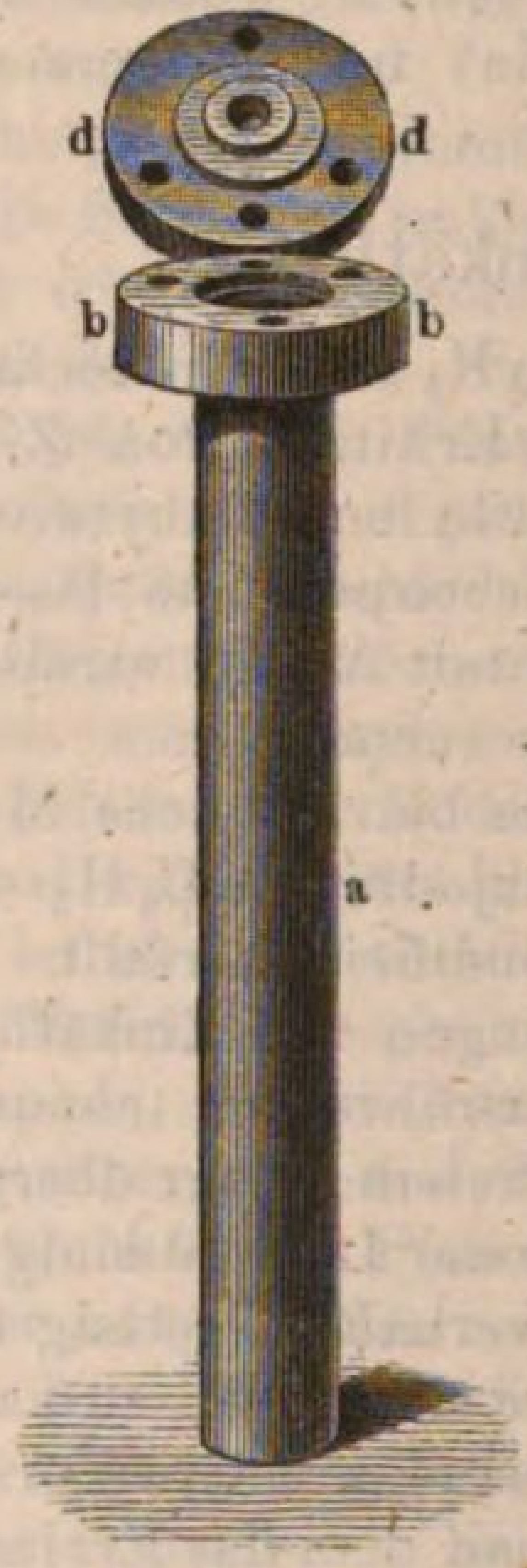


Fig. 52.



Als Oelbad dieses Digestors dient ein kupfernes Gefäss von 21 Zoll Höhe und $4\frac{1}{2}$ Zoll inneren Durchmesser, an dessen oberem Rand ein starker kupferner Ring (von $6\frac{1}{2}$ Zoll äusserem und $3\frac{1}{2}$ Zoll innerem Durchmesser) flach aufgelöthet ist, auf welchem in einem passend angebrachten Falz der Kopf des Digestors fest aufliegt.

Das Oelbad wird am besten in einem passenden Gasofen [1]) erhitzt.

Der kupferne Apparat wird gut gereinigt, getrocknet und auf etwa 150° C. erhitzt, dann wird er bis auf etwa 2 Zoll mit feingekörntem Zink gefüllt, das $\frac{1}{2}$ Stunde gleichfalls auf 150° C. erhitzt war, der Deckel *dd* fest aufgeschraubt und der Apparat erkalten gelassen. Etwa 4 Unzen Jodäthyl werden hierauf mit gewaschenem und mehrmals über wasserfreiem kohlensauren Kali destillirten Aether gemischt, die Mischung einige Zeit mit wasserfreier Phosphorsäure geschüttelt und die davon abgegossene Flüssigkeit durch die Oeffnung *e* in den kupfernen Apparat zu dem Zink gebracht. Die Oeffnung *e* wird nun fest verschlossen, und der Apparat in dem Oelbad 12 Stunden lang auf 120° C. erhitzt.

[1]) Vergl. Kolbe's organ. Chem. Bd. II, S. 901 u. 902, Fig. 8 u. 9.

Nach dem Erkalten lüftet man die Schraube *E* und lässt das Gas austreten, verbindet dann eine Glasröhre mit dem Tubulus einer mit trockener Kohlensäure gefüllten Retorte und destillirt durch Erhitzen des kupfernen Gefässes im Oelbad den Aether und das Zinkäthyl über, die man, wie oben beschrieben, trennen kann.

Pebal[1]) entwässert zur Darstellung von Zinkäthyl gleiche Volume Jodäthyl und Aether mit wasserfreier Phosphorsäure völlig und bringt es in einer tubulirten Retorte mit granulirtem mit Schwefelsäure stark angeätztem und nach dem Abwaschen scharf getrocknetem Zink zusammen. Es ist wesentlich, dass das gekörnte Zink stark angeätzt ist, so dass die Oberfläche desselben mattgrau erscheint. Nachdem man den Apparat mit trockener Kohlensäure gefüllt hat, lässt man ihn 6 Stunden oder länger stehen ohne zu erwärmen, und erwärmt ihn alsdann allmälig im Wasserbade. Es ist hierbei wesentlich, dass der Druck in der Retorte etwa um $^1/_4$ Atmosphäre den gewöhnlichen Luftdruck übersteige, was man dadurch erreicht, dass man den Hals der Retorte mittelst einer als Manometer dienenden etwas Quecksilber enthaltenden kleinen Flasche in Verbindung bringt, die man gleichfalls im Wasserbade erwärmt.

Nach 3- bis 6stündigem Erwärmen im Wasserbad ist die Zersetzung beendigt und man destillirt in mit trockener Kohlensäure gefüllten Gefässen den Aether und das Zinkäthyl ab, die man durch fractionirte Destillation von einander trennt. Bei einer Operation kann man höchstens 200 bis 300 Grm. Jodäthyl hierbei anwenden.

Rieth und Beilstein[2]) wenden statt Zink eine Legirung desselben mit $^1/_4$ Thl. Natrium an. Man erhitzt Zink in einem eisernen Tiegel bis es anfängt zu kochen, setzt hierauf das Natrium zu, rührt nach der stattgefundenen heftigen Einwirkung die geschmolzene Masse um und lässt sie etwas erkalten, worauf man die noch flüssige Masse in einen hessischen Tiegel ausgiesst, der am besten in einem anderen mit Sand gefüllten Tiegel steht. Nach dem Erkalten zerschlägt man den Tiegel, löst mit einem Messer das auf der Oberfläche befindliche unverbundene Natrium ab und wirft die Legirung in Wasser um die letzten Spuren anhängenden Natriums zu entfernen. Sie wird hierauf mit Fliesspapier abgetrocknet und in einem eisernen Mörser fein gepulvert.

Ein Theil des Pulvers (das man mit etwas trockenem Sand vermischen kann) wird in einem Kolben mit $1^1/_2$ Thl. Jodäthyl übergossen. Der Kolben ist mittelst eines doppelt durchbohrten Korks einerseits mit einem aufwärts gerichteten Kühler, andererseits mit einem Kohlensäureapparat verbunden. Das andere Ende das Kühlers ist durch eine in Quecksilber tauchende Röhre abgesperrt. Nachdem der Apparat mit Kohlensäure gefüllt ist verschliesst man das Zuleitungsrohr der Kohlensäure und erwärmt den Kolben gelinde im Wasserbad. Nach einigen Stunden ist die Reaction vollendet und man hat nur das Zinkäthyl abzudestilliren. Zu diesem Zweck dreht man den Kühler herum, verbindet eine doppelt durchbohrte Vorlage damit und füllt zunächst Vor-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 22 u. Bd. CXXI, S. 105.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 245; Bd. CXXVI, S. 248 u. Chem. Centralbl. 1862, S. 786.

lage und Kühler mit trockener Kohlensäure. Durch Erhitzen des Kolbens destillirt man hierauf das Zinkäthyl in die Vorlage über.

Frankland und Duppa [1]) bringen zur Darstellung des Zinkäthyls granulirtes Zink und etwa das halbe Volumen von Quecksilberäthyl in eine nicht tubulirte Retorte, erhitzen sie im Wasserbad und schmelzen den Hals hierauf zu. Wenn nach etwa 36stündigem Erhitzen die Zersetzung beendigt ist, destillirt man das Zinkäthyl ab, welches constant bei 118° C. kocht.

Alexejeff und Beilstein [2]) wenden zur Bereitung des Zinkäthyls eine Mischung von 7 bis 8 Grm. Zinknatrium mit 70 bis 80 Grm. Zinkspänen, die nur über Schwefelsäure getrocknet werden, auf 100 Grm. Aethyljodür an, indem sie sonst dasselbe Verfahren wie Rieth und Beilstein beibehalten. Die Operation geht in diesem Falle selbst noch leichter von statten als in letzterem.

Das Zinkäthyl ist eine wasserhelle leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen und eigenthümlichem Geruch, der eher angenehm als widerlich ist. Sein specifisches Gewicht ist 1,182 bei 18°C. Es wird bei — 22°C. noch nicht fest, siedet bei 118° C. und destillirt ohne Veränderung. Seine Dampfdichte beträgt 4,259 (C_4H_5Zn entsprechen 2 Vol.).

Das Zinkäthyl raucht an der Luft und entzündet sich hierauf schnell, wobei es mit einer glänzend blauen grüngesäumten Flamme unter Entwickelung dichter Dämpfe von Zinkoxyd vollständig verbrennt. Es muss daher bei seiner Darstellung sorgfältig vor der Berührung mit Sauerstoff bewahrt werden. Eben so leicht zersetzt es sich mit Wasser, Weingeist und vielen anderen Substanzen. Mit Aether, mit Benzol und wahrscheinlich mit anderen Kohlenwasserstoffen lässt es sich ohne Veränderung vermischen.

Das Zinkäthyl bringt mit einer grossen Anzahl einfacher und zusammengesetzter Körper bemerkenswerthe Umsetzungen hervor. Bestimmte Verbindungen scheint es nur selten zu bilden (die Verbindung desselben mit Jodzink, die nicht näher beschrieben ist, wurde oben erwähnt), sondern vielmehr Auswechselung seiner Bestandtheile mit anderen einfachen oder zusammengesetzten Radicalen.

Verwandlungen des Zinkäthyls. Zinkäthyl und Sauerstoff. Wird zu Zinkäthyl in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben, der in einer Kältemischung steht, langsam Sauerstoff geleitet, so bilden sich weisse Nebel, welche sich auf dem Boden des Gefässes zu einem weissen Pulver verdichten, und allmälig entsteht eine feste Kruste über dem Zinkäthyl, welche die weitere Einwirkung des Sauerstoffs verhindert, so dass selbst nach Wochen keine vollständige Oxydation eingetreten ist. Zugleich scheidet sich in der Flüssigkeit eine kleine Menge einer schwarzen feinvertheiltem Zink ähnlich sehenden Substanz aus (Frankland [3]).

Als Frankland auf eine Mischung von 1 Vol. Zinkäthyl und 3 Vol. Aether in gleicher Weise Sauerstoffgas einwirken liess, entstand bald ein weisser Niederschlag, aber die Bildung der Krusten liess sich durch Umschütteln verhindern. Nach einiger Zeit entwickelte sich ein brennbares Gas, wahrscheinlich Aethylwasserstoffgas. Nach Verlauf

[1]) Journ. of the chem. Society [2.] Vol. II, p. 3 (1864). — [2]) Compt. rend. T. LVIII, p. 171 (1864). — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 42.

von 4 Tagen war die Oxydation vollständig. Der Aether wurde hierauf durch einen Strom trockener atmosphärischer Luft entfernt, wobei eine weisse poröse Masse hinterblieb, die beim Erhitzen auf 90° C. sich unter fast explosionsartiger Entwickelung flüchtiger Stoffe zersetzte und einen schmutzig gelben Rückstand hinterliess, der beim Glühen eine reichliche Menge eines mit blauer Flamme verbrennenden Gases entwickelte. Auf Zusatz von Wasser zu dem weissen Körper wurde er heftig zersetzt und hinterliess Zinkoxydhydrat, während Alkohol sich löste. Wurde das weisse Pulver mit Wasser befeuchtet und dann getrocknet, so entsprach die Zusammensetzung desselben der einer Mischung von 1 Aeq. essigsaurem Zinkoxyd und 6 Aeq. Zinkoxydhydrat. Frankland nimmt hiernach an, dass das weisse Pulver eine Mischung von Zinkäthylat (Zinkäthyloxyd) essigsaurem Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat sei, und er erklärt ihre Bildung nach folgenden Gleichungen:

1. $C_4H_5Zn + O_2 = C_4H_5O . ZnO$ (Zinkäthylat).
2. $C_4H_5Zn + C_4H_5O + O_4 = ZnO . C_4H_3O_3 + C_4H_5 . H + HO$.
3. $C_4H_5O . ZnO + 2HO = ZnO . HO + C_4H_6O_2$.

Die nach Gleichung 1. stattfindende Einwirkung ist jedenfalls die bedeutendste, da das weisse Pulver der Analyse nach über 68 Proc. Zinkäthylat enthielt.

Zinkäthyl und Brom. Beide Körper wirken äusserst heftig auf einander, und es finden selbst gefährliche Explosionen statt, wenn verdünnte ätherische Lösungen derselben bei — 15° C. vermischt werden. Hängt man aber eine mit Brom gefüllte Glasröhre in einen Kolben, der eine ätherische Lösung von Zinkäthyl enthält, so dass nur die Dämpfe des Broms allmälig zu dem Zinkäthyl gelangen, so entstehen Aethylbromür und Bromzink.

Zinkäthyl und Chlor. Zinkäthyl entzündet sich in einer Atmosphäre von Chlor unter Abscheidung von Kohle.

Zinkäthyl und Jod. Beide Körper wirken beim Zusammenkommen heftig unter Licht- und Wärmeentwickelung auf einander ein. Lässt man sie aber in verdünnter ätherischer Lösung bei — 10° C. zusammenkommen, so verschwindet das Jod ohne besondere Wärmeentwickelung und es entstehen Aethyljodür und Jodzink, die man durch Destillation trennen kann: $C_4H_5 . Zn + 2I = C_4H_5I + ZnI$.

Zinkäthyl und Schwefel. Zinkäthyl wirkt in ätherischer Lösung auf Schwefelblumen erst nach mässiger Erwärmung dann aber lebhaft ein, indem Zinkmercaptid als weisser flockiger Niederschlag sich abscheidet, und ein starker Geruch nach Schwefeläthyl entwickelt wird.

Vulcanisirte Kautschukröhren werden daher von dem Zinkäthyldampf rasch angegriffen und zerstört (Frankland).

Zinkäthyl und Alkalimetalle. Wird zu einem in einer Glasröhre befindlichen Stück Natrium Zinkäthyl gebracht, nachdem man vorher die Röhre mit Steinkohlengas gefüllt hat, und diese zugeschmolzen unter zeitweisem Umschütteln sich überlassen, so scheidet sich Zink ab, während das Natrium allmälig verschwindet, und nach Verlauf einiger Tage enthält die Röhre Zink und eine farblose Flüssigkeit. Beim Erkalten auf 0° scheiden sich aus der Flüssigkeit farblose rhombische Tafeln ab, die bei 27° C. schmelzen und eine Verbindung von Zinkäthyl mit Natriumäthyl in dem Verhältniss $C_4H_5Na + 2C_4H_5Zn$ darstellen. Die Verbindung ist löslich in überschüssigem Zinkäthyl, in hohem Grade entzündlich und wird durch Wasser unter Entwickelung

von Aethylwasserstoff sogleich zersetzt. Erhitzt man sie für sich mässig, so entwickelt sie Gas und hinterlässt ein Gemenge von metallischem Natrium und Zink. Mit überschüssigem Natrium erhitzt tritt gleichfalls Gasentwickelung ein. Beim Erhitzen mit Kalium im Wasserbade entweicht Gas, und Zink und eine flüssige Legirung von Zink und Kalium scheiden sich ab (Wanklyn [1]).

Kalium wirkt noch energischer, aber in derselben Weise wie Natrium auf Zinkäthyl unter Bildung einer krystallinischen Verbindung ein. Ebenso giebt Lithium eine krystallinische Verbindung. Auch Calcium scheint sofort auf Zinkäthyl einzuwirken, während das Magnesium bei 100° C. keine Wirkung zeigt.

Zinkäthyl und Wasser zersetzen sich gegenseitig augenblicklich und vollständig in reines Aethylwasserstoffgas und Zinkoxydhydrat: Bei der Darstellung des Zinkäthyls muss daher das Wasser möglichst abgehalten werden (Frankland [2]).

In ähnlicher Weise wird Zinkäthyl durch Säurehydrate oder die Wasserstoffverbindungen von Chlor, Brom, Fluor und Schwefel zersetzt.

Zinkäthyl und Ammoniak wirken auf einander unter Abscheidung von Zinkamid und Entwickelung von Aethylwasserstoffgas (Frankland [3]): $C_4H_5Zn + NH_3 = NH_2Zn + C_4H_5 . H$.

In ähnlicher Weise zersetzt sich Zinkäthyl mit Aminen oder Amiden, wie die Versuche von Frankland gelehrt haben. Auf wasserfreies Anilin wirkt es mit äusserster Heftigkeit ein; eine ätherische Lösung von Zinkäthyl erwärmt sich auf Zusatz von Anilin und entwickelt Aethylwasserstoffgas und verwandelt sich zuletzt in eine halbfeste weisse Masse von Zinkphenylamid $N(C_{12}H_5)HZn$, welches mit Wasser wieder Anilin regenerirt.

Bei der Behandlung von Diäthylamin mit Zinkäthyl findet erst beim Erwärmen eine Einwirkung statt, wobei Aethylwasserstoff entweicht und Diäthylzinkamin $N(C_4H_5)_2Zn$ entsteht, das der vorhergehenden Verbindung ähnlich ist.

Auf Acetamid wirkt Zinkäthyl heftig ein, wobei Aethylwasserstoff entweicht und Zinkacetamid $C_4H_4ZnNO_2$ als ein weisses Pulver sich abscheidet.

Oxamid lässt sich mit Zinkäthyl ohne Einwirkung zusammenbringen, die jedoch bei 100° C. heftig stattfindet. Auch hierbei wird Aethylwasserstoff entwickelt, während Zinkoxamid mit Zinkäthyl chemisch verbunden zurückbleibt:

$$2\,C_4H_5Zn + C_4H_4N_2O_4 = 2\,C_4H_6 + C_4H_2Zn_2N_2O_4.$$

Zinkäthyl und Stickoxyd. Nach den Angaben von Frankland [4]) wird Stickoxydgas, wenn man es zu Zinkäthyl oder dessen ätherischer Lösung bringt, langsam aber in grosser Menge aufgenommen, so dass nach Verlauf einiger Tage farblose grosse Krystalle sich abscheiden, zu denen nach und nach die ganze Flüssigkeit erstarrt. Rascher erhält man dieselbe Verbindung, wenn man das Stickoxydgas durch eine Druckpumpe in den Apparat presst, worin die ätherische Lösung von Zinkäthyl sich befindet, so dass zuletzt die Spannung im

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 68. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 53 u. Bd. LXXXV, S. 360. — [3]) Chem. Gaz. 1857, p. 335; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 35; Jahresber. f. 1857, S. 418. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 345.

Innern etwa 20 Atmosphären beträgt. Nach beendigter Einwirkung giesst man die über den Krystallen schwimmende Aetherschicht ab, verjagt den anhängenden Aether durch einen Strom von trockener Kohlensäure und erhält hierdurch die Krystalle rein, die man sogleich in kleinen hermetisch verschlossenen Glasröhren aufbewahrt. Ihre Zusammensetzung lässt sich durch die Formel $C_4H_5ZnNO_2$ ausdrücken wonach sie durch directe Vereinigung von Zinkäthyl und Stickoxyd entstanden sind. Ihrer Zersetzung mit Wasser zufolge, wobei Aethylwasserstoff Zinkoxydhydrat und das Zinksalz der Dinitroäthylsäure entstehen, verdoppelt aber Frankland obige Formel und betrachtet sie als eine Verbindung von Zinkäthyl mit dinitroäthylsaurem Zinkoxyd: $2\,C_4H_5ZnNO_2 = C_4H_5Zn + ZnO\,.\,C_4H_5N_2O_3$.

Aus ihrer Lösung in Aether scheidet sie sich in farblosen durchsichtigen rhombischen Krystallen ab, die bei 100° C. schmelzen und unter Aufschäumen Gas entwickeln, bei 180° C. aber sich dunkler färben und eine geringe Menge eines gelblichen Destillates geben, das durchdringend riecht frei von Zinkäthyl ist und alkalisch reagirt. Das Destillat giebt mit Salzsäure und Platinchlorid ein schön krystallisirtes Doppelsalz. Der Retortenrückstand entwickelt bei 190° C. lebhaft Gas, das aus Kohlensäure, ölbildendem Gas, Aethylwasserstoff, Stickstoff und Stickoxydul besteht.

Die Verbindung des Zinkäthyls mit Stickoxyd entzündet sich an der freien Luft und brennt. Sie löst sich in ziemlicher Menge in wasserfreiem Aether, wird aber durch Alkohol oder Wasser augenblicklich zersetzt. In letzterem Fall entwickelt sich unter Aufbrausen reines Aethylwasserstoffgas, und es entsteht eine milchige Lösung von stark alkalischer Reaction, welche beim Einleiten von Kohlensäure unter Abscheidung von basisch kohlensaurem Zinkoxyd sich klärt. Beim Verdampfen der filtrirten Lösung hinterbleibt dinitroäthylsaures Zinkoxyd $C_4H_5ZnN_2O_4 + \frac{1}{2}$ aq. Wird dieses bei 100° C. wasserfrei erhaltene Salz mit einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl zusammengebracht, so entsteht wieder die ursprüngliche Verbindung, welche sich daher mit der Verbindung von Jodzink und Zinkäthyl vergleichen lässt.

Durch langsamen Zutritt von Sauerstoff lässt sich in dieser Verbindung das Zinkäthyl oxydiren, ohne dass das dinitroäthylsaure Zinkoxyd verändert wird.

Zinkäthyl und schweflige Säure wirken nach Hobson[1]) heftig auf einander ein, wobei viel Wärme frei wird, so dass man von aussen abkühlen muss. Das Zinkäthyl erstarrt allmälig zu einer Masse von kleinen weissen Krystallen, die das Zinksalz der als Aethylotrithionsäure bezeichneten Säure darstellen. Man hat hier die Gleichung: $C_4H_5Zn + 3\,SO_2 = ZnO\,.\,C_4H_5S_3O_5$.

Zinkäthyl und Phosphorchlorür wirken sehr heftig auf einander ein, so dass jeder Tropfen der letzteren Verbindung beim Einfliessen in die ätherische Lösung des ersteren ein zischendes Geräusch bewirkt. Lässt man, wie Hofmann und Cahours[2]) gezeigt haben, Dreifach-Chlorphosphor mittelst eines Tropfapparates allmälig zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl treten, die sich in einer mit

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 76; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXI, S. 299; Chem. Centralbl. 1857, S. 562.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 7; Chem. Centralbl. 1858, S. 1.

gut gekühlter Vorlage versehenen und mit Kohlensäure gefüllten Retorte befindet, so geht die Einwirkung ziemlich regelmässig vor sich und im Destillate befinden sich zwei Schichten, deren obere ein Gemenge von Aether und unzersetztem Phosphorchlorür ist, während die untere aus einer Verbindung von Triäthylphosphin und Zinkchlorid besteht. In der Retorte ist dieselbe Verbindung zum Theil in Gestalt eines Harzkuchens zurückgeblieben. Setzt man hierzu festes Kalihydrat und fügt allmälig Wasser zu, so destillirt das Triäthylphosphin mit den Wasserdämpfen über. Diese Umwandlung zeigt die Gleichung:

$$\underbrace{3\,C_4H_5Zn}_{\text{Zinkäthyl}} + P\,Cl_3 = \underbrace{(C_4H_5)_3P}_{\text{Triäthylphosphin}} + 3\,ZnCl.$$

Das Chlorzink verbindet sich zum Theil mit dem Triäthylphosphin und wird durch Behandlung mit Kalihydrat davon getrennt.

Zinkäthyl und Phosphoroxychlorid. Wird letzteres tropfenweise zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl gebracht, so scheint anfangs eine gelinde Einwirkung stattzufinden; nach kurzer Zeit wird sie aber so heftig, dass eine Explosion des Apparates eintreten kann. Wird dagegen zu reinem erwärmten Zinkäthyl Phosphoroxychlorid tropfenweise zugesetzt, so entsteht sogleich eine lebhafte Einwirkung, die sich aber leicht regeln lässt und ohne Gefahr zu Ende geführt werden kann. Man erhält eine dickflüssige Masse, die nach einiger Zeit glasartig erstarrt. Auf Zusatz von Wasser entwickelt sich viel Gas (wahrscheinlich Aethylwasserstoff, von Zinkäthyl herrührend), es scheidet sich basisches Chlorzink ab, und die Lösung liefert beim Verdunsten Krystalle eines Doppelsalzes von Teträthylphosphoniumchlorür und Chlorzink. In gleicher Weise verhalten sich beide Körper, wenn man zu Phosphoroxychlorid allmälig Zinkäthyl fliessen lässt. Die Zersetzung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken (Pebal[1]):

$$PO_2Cl_3 + 4\,(C_4H_5)\,Zn = P\,(C_4H_5)_4Cl\,.\,ZnCl + 2\,ZnO + ZnCl.$$

Zinkäthyl und Kupferjodür oder Kupferchlorür wirken nach den Versuchen von Wanklyn und Carius[2]) schon in der Kälte unter Gasentwickelung auf einander. Das entweichende Gas enthält Aethylen, Aethylwasserstoff und Aethylgas, von letzterem um so mehr, je weniger heftig die Reaction erfolgt z. B. bei Anwendung einer ätherischen Zinkäthyllösung. Der Rückstand besteht aus metallischem Kupfer und Zinkchlorid. Zur Erklärung des Vorganges dienen folgende Gleichungen:

$$2\,Cu_2I + 2\,C_4H_5Zn = 2\,ZnCl + 4\,Cu + 2\,C_4H_5.$$
$$2\,Cu_2Cl + 2\,C_4H_5Zn = 2\,ZnCl + 4\,Cu + C_4H_4 + C_4H_6.$$

Chlorsilber verhält sich ähnlich gegen Zinkäthyl, nur ist die Einwirkung heftiger (Bukton. Wanklyn und Carius).

Eisenjodür entwickelt, wenn es mit Aether übergossen und mit einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl versetzt wird, viel Gas, das hauptsächlich aus Aethylen besteht, und um so weniger Aethylgas Aethylwasserstoff und Wasserstoffgas enthält, je niederer die Temperatur erhalten wird. Der Rückstand in der Retorte bildet nach dem Auswaschen mit reinem Aether ein schwarzes Pulver, welches aus Eisen-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 198.

[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 69; Chem. Centralbl. 1862, S. 111.

wasserstoff und etwas metallischem Eisen besteht (Wanklyn und Carius). Die Hauptzersetzung ist daher folgende:

$$FeI + C_4H_5Zn = ZnI + FeH + C_4H_4.$$

Wesentlich verschieden hiervon ist das Verhalten des Zinkäthyls gegen die Chloride von Blei Quecksilber und Zinn, indem diese Metalle gegen Zink ausgetauscht und in Aethylverbindungen übergehen. Wird z. B. trockenes Quecksilberchlorid allmälig zu Zinkäthyl gebracht, so findet eine lebhafte Einwirkung statt, so dass man abkühlen muss, und bei der nachherigen Destillation geht Quecksilberäthyl C_4H_5Hg über. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Anwendung von Quecksilberchlorür, nur scheidet sich noch Quecksilber ab (Bukton[1]):

$$C_4H_5Zn + Hg_2Ɛl = C_4H_5Hg + Hg + ZnƐl.$$

Ist dagegen überschüssiges Quecksilberchlorid vorhanden, so entsteht Quecksilberäthylchlorür:

$$C_4H_5Zn + 2\,HgƐl = C_4H_5\,.\,Hg_2Ɛl + ZnƐl.$$

Beim Eintragen von trockenem Chlorblei in Zinkäthyl findet unter mässiger Wärmeentwickelung eine Einwirkung statt, wobei metallisches Blei abgeschieden wird, über welchem eine klare Flüssigkeit schwimmt, die neben Zinkäthyl Bleidiäthyl enthält (Bukton):

$$2\,PbƐl + 2\,C_4H_5Zn = Pb\,(C_4H_5)_2 + 2\,ZnƐl + Pb.$$

Wird Zinnchlorid mit Zinkäthyl zusammengebracht, so entstehen Zinnbiäthyl und Chlorzink:

$$SnƐl_2 + 2\,C_4H_5Zn = Sn\,(C_4H_5)_2 + 2\,ZnƐl.$$

Dieselbe Verbindung entsteht auch durch Behandlung von Zinnäthyljodür oder Zinnsesquiäthyljodür auf Zinkäthyl (Frankland[2]). Bukton[3]).

In gleicher Weise verhalten sich nach Hofmann[4]) Arsen- und Antimonchlorür gegen Zinkäthyl, indem hierbei neben Chlorzink Arsentriäthyl und Antimontriäthyl entstehen.

Auf Titanchlorid wirkt Zinkäthyl, nach Cahours[5]), weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch beim Erhitzen ein.

Gegen die Chloride der Säure- und Alkoholradicale verhält sich das Zinkäthyl ähnlich wie gegen die Chloride der einfachen Radicale, indem das Chlor mit dem Zink in Verbindung tritt und das Aethyl mit dem organischen Radical sich vereinigt, wobei indessen öfters weitere Umsetzungen erfolgen.

Wird nach Brodie[6]) Zinkäthyl in Aether gelöst mit Aethyljodür auf 150° C. erhitzt, so bildet sich Jodzink und beim Oeffnen der Röhre entweicht viel Gas, welches aus wenig Aethyl und viel Aethylen und Aethylwasserstoff zu bestehen scheint.

Frankland[7]) vermuthet, nach Analogie der Einwirkung des Kaliumäthyls auf Jodäthyl, wobei neben Jodkalium nur Aethylen und Aethylwasserstoff auftreten, dass das Zinkäthyl mit Jodäthyl sich ebenso zersetze.

Zinkäthyl und Jodallyl wirken nach Versuchen von Wurtz[8])

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 302; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 218. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 46. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 225. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIII, S. 357. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXII, S. 48. — [6]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 173. — [7]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CX, S. 110. — [8]) Compt. rend. T. LIV, p. 387; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII,

beim Erwärmen im Wasserbade in zugeschmolzenen Röhren lebhaft auf einander ein, wobei Jodzink sich abscheidet.

Beim vorsichtigen Oeffnen der abgekühlten Röhre entweicht viel Gas, welches aus Aethylen, Propylen, Aethyl und Aethylwasserstoff besteht, während man durch gelindes Erwärmen drei flüssige Kohlenwasserstoffe überdestilliren kann, nämlich Allyl C_6H_5, Amylen $C_{10}H_{10}$ und Amylwasserstoff $C_{10}H_{12}$. Bei höherer Temperatur destillirt endlich ein mit dem Diamylen (Paramylen) $C_{20}H_{20}$ übereinstimmender Kohlenwasserstoff über. Die sehr verwickelte Zersetzung lässt sich nicht durch eine einzige Gleichung wohl ausdrücken, sondern man muss annehmen, dass verschiedenartige Umsetzungen stattfinden.

Wurtz bewies, dass das so erhaltene Amylen in der Zusammensetzung und seinem Verhalten gegen Brom und Bromwasserstoff genau mit dem aus Amylalkohol dargestellten Amylen übereinstimmt; trotzdem hält er die Frage, ob beide identisch seien, noch nicht für erledigt.

Auf Bromamylen $C_{10}H_9Br$ wirkt Zinkäthyl beim Erhitzen auf 120° C. unter Bildung einer knoblauchartig riechenden, bei 80° C. siedenden auf Wasser schwimmenden Flüssigkeit (Olevinsky[1]).

Aethylenbromid verhält sich nach den Versuchen von Beilstein und Rieth[2]) wesentlich verschieden von dem Allyljodür, indem hierbei nur Aethylen, Aethylbromür und Bromzink entstehen.

Aethylchlorid setzt sich mit Zinkäthyl nach den Versuchen von Freund[3]) in der Weise um, dass Acetyläthyl und Chlorzink entstehen. Die Einwirkung ist bei allmäligem Zusatz von Acetylchlorid zu einer Aetherlösung von Chlorzink mässig, bei raschem Zusatz wird sie sehr heftig.

Benzoylchlorid wirkt auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl nach der Angabe von Kalle[4]) äusserst heftig ein (nach Freund geschieht dies nur mit reinem Zinkäthyl[5]), manchmal nicht sogleich, aber dann um so stürmischer nach einiger Zeit. Um diese Einwirkung zu mässigen, versetzt man eine Lösung von Benzoylchlorid in 3 Vol. Aether mit der ätherischen Lösung von Zinkäthyl in kleinen Portionen und wartet mit dem neuen Zusatz bis die Reaction stattgefunden hat, die man durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser noch mässigt. Nach dem Verschwinden des Geruchs nach Benzoylchlorid treibt man durch Erwärmen im Kohlensäurestrom den Aether aus, setzt Wasser zu, und destillirt mit den Wasserdämpfen das entstandene Benzoyläthyl über.

Propionylchlorid und Zinkäthyl wirken in ätherischer Lösung nicht ganz so heftig aufeinander ein, wobei Propionyläthyl $C_6H_5O_2 . C_4H_5$ und Chlorzink als Hauptproducte auftreten, neben einer viel höher als ersteres siedenden Flüssigkeit (Freund).

Während bei der Einwirkung des Zinkäthyls auf die Chloride der „Carbonsäuren" in der angegebenen Weise „Acetone" entstehen, treten bei den „Sulfonsäuren" andere Verhältnisse ein.

Versetzt man Benzylsulfonchlorid (Sulfophenylchlorid) mit

S. 202 u. Compt. rend. T. LVI, p. 354; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVII, S. 55. — [1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 282; Jahresber. f. 1861, S. 664. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 247. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVIII, S. 1; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 214; Chem. Centralbl. 1860, S. 881. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 165; Chem. Centralbl. 1862, S. 126. — [5]) A. o. a. O.

Zinkäthyl, so findet wie Kalle[1]) mittheilt, eine Umsetzung statt, wobei Aethylchlorür und benzylschwefligsaures Zinkoxyd entstehen.

Man versetzt Benzylsulfonchlorid mit 3 Vol. reinem Aether und fügt in einem mit Kohlensäure gefüllten Kolben allmälig Zinkäthyl zu, wobei man jedesmal wartet bis die Einwirkung, die nach einiger Zeit unter Wärmeentwickelung erfolgt, vorüber ist. Nach beendigter Reaction wird der Aether durch Erwärmen entfernt, das überschüssige Zinkäthyl durch Wasser zersetzt und aus dem in Wasser unlöslichen Rückstand durch Kochen mit Salzsäure (wobei eine kleine Menge eines süsslich riechenden Oels ungelöst bleibt vielleicht Sulfophenyläthyl) die entstandene Säure ausgezogen, welche beim Erkalten auskrystallisirt.

Andere Chloride verhalten sich eigenthümlich gegen Zinkäthyl.

Zweifach-Chlorkohlenstoff, C_2Cl_4, wirkt nach den Angaben von Rieth und Beilstein[2]) sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein, so dass man ihn nur in kleinen Portionen letzterem zusetzen darf, und den Eintritt der durch gelindes Erwärmen beförderten Reaction vor jedem neuen Zusatz abwartet. Es entweicht hierbei ein Gemenge von Aethylchlorür, Aethylen und Propylen, von welchen das erste durch eine Kältemischung verdichtet, letztere durch Einleiten in Brom in Bromide übergeführt wurden, die sich indessen durch fractionirte Destillation nicht von einander trennen liessen.

$$C_2Cl_4 + 3\,C_4H_5Zn = C_4H_5Cl + C_4H_4 + C_6H_6 + 3\,ZnCl.$$

Chloroform wirkt nach Rieth und Beilstein[3]) viel schwieriger als der Chlorkohlenstoff auf Zinkäthyl ein, so dass man die Reaction durch Erhitzen zum gelinden Sieden unterstützen muss. In der abgekühlten Vorlage sammelt sich eine mit dem Amylen $C_{10}H_{10}$ im Allgemeinen übereinstimmende Flüssigkeit, während etwas Gas entweicht, das in Brom geleitet ein Gemenge von Aethylenbromid und Propylenbromid lieferte. $C_2HCl_3 + 3\,C_4H_5Zn = C_{10}H_{10} + 3\,ZnCl + C_4H_6$.

Das Auftreten von Aethylwasserstoffgas ist nicht nachgewiesen.

Bringt man Bromoform mit Zinkäthyl zusammen, so findet wie Alexeyeff und Beilstein[4]) angeben, selbst in der Kälte eine äusserst heftige Einwirkung statt, wobei als flüchtige Producte Propylen und Aethylbromür auftreten.

$$C_2HBr_3 + 2\,C_4H_5Zn = C_6H_6 + C_4H_5Br + 2\,ZnBr.$$

Auch das Jodoform wirkt heftig auf Zinkäthyl, doch konnte kein flüchtiges Product erhalten werden; es schien eine directe Verbindung beider Körper zu entstehen.

Wesentlich verschieden hiervon verhält sich nach Borodine[1]) das Chlorojodoform. Dieses wirkt äusserst heftig auf eine ätherische Lösung von Zinkäthyl ein, und muss tropfenweise letzterer zugesetzt werden. Man erhält hierbei Chlor- und Jodzink, sowie ein Gasgemenge, das grösstentheils aus Aethylen besteht, nebst etwas Wasserstoff und Aethylgas.

$$2\,C_2HCl_2I + 6\,C_4H_5Zn = 7\,C_4H_4 + 4\,H + 4\,ZnCl + 2\,ZnI.$$

$$2\,C_2HCl_2I + 6\,C_4H_5Zn = 3\,C_4H_4 + 4\,C_4H_5 + 4\,ZnCl + 2\,ZnI.$$

Einfach-Chlorkohlenstoff wirkt bei gewöhnlichem Druck nicht

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 155; Chem. Centralbl. 1862, S. 126. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIV, S. 242. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIV, S. 245. — [4]) Compt. rend. T. LVIII, p. 172. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 239.

auf Zinkäthyl ein; Anderthalbfach-Chlorkohlenstoff verwandelt sich sehr leicht mit Zinkäthyl in Einfach-Chlorkohlenstoff, indem gleichzeitig Aethylchlorür und Chlorzink entstehen (Rieth und Beilstein).

Das Stibäthylchlorid $Sb(C_4H_5)_3Cl_2$ wirkt auf Zinkäthyl selbst beim Erhitzen der Mischung zum Sieden nicht ein, aber das Stibäthyljodid $Sb(C_4H_5)_3I_2$ entwickelt schon beim Mischen mit Zinkäthyl, wie Bukton[1]) angiebt, viel Wärme, indem eine teigige Masse und darüber eine gelbliche Flüssigkeit entstehen. Bei der Destillation in einer Atmosphäre von Leuchtgas geht zuerst etwas Aether (von dem nicht reinen Zinkäthyl herrührend) über, dann zwischen 150° bis 160° C. Stibäthyl und zwischen 160° bis 170° C. eine kohlenstoffreichere Flüssigkeit, deren Zusammensetzung annähernd durch die Formel $Sb(C_4H_5)_4$ ausgedrückt ist; nach Bukton wahrscheinlich ein Gemenge von Antimontriäthyl $Sb(C_4H_5)_3$ und Antimonpentäthyl $Sb(C_4H_5)_5$ sei, welches letztere theilweise zerfällt:

$$Sb(C_4H_5)_5 = Sb(C_4H_5)_3 + C_4H_4 + C_4H_6$$

Das Verhalten des Zinkäthyls gegen Aethylalkohol ist nicht genauer untersucht worden; mit Amylalkohol setzt es sich nach Rieth und Beilstein[2]) in Zinkamylat und Aethylwasserstoff um.

Zinkäthyl verhält sich gegen zusammengesetzte Aetherarten eigenthümlich. Wird zu Borsäureäther Zinkäthyl gebracht, so tritt, wie Frankland[3]) angiebt, allmälig eine beträchtliche Temperaturerhöhung ein, so dass man gut thut, nur portionenweise das Zinkäthyl hinzuzufügen und jedesmal wieder abzukühlen, bis endlich überschüssiges Zinkäthyl vorhanden ist. Bei der Destillation geht bei 95° C. Boräthyl $(C_4H_5)_3Bo$ über, während im Rückstand eine Verbindung von Zinkäthylat und Zinkäthyl bleibt, die beim Erkalten zu einer grosskrystallinischen Masse erstarrt.

$$3\,C_4H_5O\,.\,BoO_3 + 3\,C_4H_5Zn = Bo(C_4H_5)_3 + 3\,(C_4H_5O\,.\,ZnO).$$

Es ist unbestimmt, ob das in dem Boräthyl enthaltene Aethyl ursprünglich in dem Zinkäthyl (Kekulé[4]) oder in dem Borsäureäther enthalten war. In ersterem Falle hätte das Zinkäthyl einfach den Sauerstoff dem Borsäureäther entzogen; in letzterem Falle aber hätten Bor und Zink sich gegenseitig ausgetauscht. Nach Frankland ist das letztere richtig, indem bei der Behandlung von Borsäure-Aethyläther mit Zinkmethyl Bormethyl $Bo(C_2H_3)_3$ entsteht, d. i Borsäure, in welcher der Sauerstoff durch eine äquivalente Menge Methyl vertreten ist.

Zinkäthyl wirkt nach Frankland[5]) auf Oxaläther allmälig unter Wärmeentwickelung und Entbindung eines Gemenges von Aethylen und Aethylwasserstoffgas. Diese Gasentwickelung rührt aber nur von einer secundären Zersetzung her, die sich fast ganz durch Abkühlen vermeiden lässt. Man erhält hierbei eine strohgelbe ölartige Flüssigkeit, welche sich nicht destilliren lässt; vermischt man sie mit Wasser, so findet eine reichliche Entwickelung von Aethylwasserstoff statt und bei der Destillation geht anfangs Alkohol, dann aber eine ölartige auf Wasser schwimmende Flüssigkeit über, welche Frankland als Leucin-

[1]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. XIII, p. 115; Chem. Centralbl. 1860, S. 611; Jahresber. 1860, S. 371. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 247. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIV, S. 129. Vorläufige Mittheilung von Frankland und Duppa Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 319. — [4]) Lehrb. d. organ. Chem. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXVI, S. 109.

säureäthyläther bezeichnet, weil bei ihrer Zersetzung mit Baryt sie sich in Alkohol und eine der Leucinsäure gleich zusammengesetzte Säure zerlegt. Diese Säure ist aber, wie ihre Eigenschaften zeigen, der Leucinsäure nur isomer nicht damit identisch.

Nach Frankland entsteht hier zuerst Zinkäthylat und das Zinksalz des Leucinsäureäthers, welches letztere dann durch Wasser in Zinkoxyd und Leucinsäureäther zerfällt:

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix}\right\} O_4}_{\text{Oxaläther}} + 2\,C_4H_5Zn = \underbrace{3\left.\begin{matrix} C_4O_4 \\ C_4H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Zink-Leucinsäureäther}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ Zn \end{matrix}\right\} O_2}_{\text{Zinkäthylat.}}$$

Der Zink-Leucinsäureäther werde durch Wasser unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat in Leucinsäureäther verwandelt.

Zinkäthyl wirkt auf einfach-gechlorten Aether, wie Lieben und Bauer[1]) angeben, sehr heftig ein. Lässt man den Monochloräther tropfenweise zu der ätherischen Lösung von Zinkäthyl fliessen, die in einer Kältemischung von — 15° C. steht, so bewirkt jeder Tropfen ein zischendes Geräusch, wie wenn rothglühendes Eisen in Wasser getaucht wird, und es entwickelt sich eine kleine Menge eines brennbaren Gases. Das farblose Product der Reaction scheidet auf Zusatz von Wasser eine leichte ölartige Schicht ab, die für sich destillirt grösstentheils bei 137° C. übergeht und deren Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}H_{13}ClO_2$ ausgedrückt ist. Lieben und Bauer betrachten dieselbe als Monochloräther, worin 1 Aeq. Chlor durch 1 Aeq. Aethyl vertreten sei.

Wird diese Verbindung mit Zinkäthyl in einer zugeschmolzenen Röhre 24 Stunden lang auf 120° bis 140° C. erhitzt, so scheidet sich Chlorzink ab, und die nach dem Waschen mit Wasser destillirte Flüssigkeit (sie siedete bei 114° bis 130° C.) ergab eine mit der Formel $C_{16}H_{14}O_2$ nahe übereinstimmende Zusammensetzung.

Auf Aldehyde und Aceton wirkt Zinkäthyl, wie Rieth und Beilstein mittheilen, in folgender Weise ein. Werden Aldehyd und Zinkäthyl vermischt und gelinde erwärmt, so ist nach einigen Stunden alles Zinkäthyl verschwunden und nach dem Abdestilliren des überschüssigen Aldehyds bleibt eine zähe Masse, vielleicht eine Verbindung von Zinkäthyl und Aldehyd. Beim Zusammenbringen mit Wasser erhitzt sie sich, entwickelt ein brennbares Gas und lässt bei der Destillation eine Flüssigkeit übergehen, die annähernd die Zusammensetzung des Acetals zeigt. Da aber in dem Acetal 2 Aeq. Aethyl enthalten sind, so ist obiges Product, wenn es überhaupt dem Acetal isomer ist, doch nicht identisch damit.

Valeraldehyd ($C_{10}H_{10}O_2$) zeigt gegen Zinkäthyl ein ganz anderes Verhalten; es wirkt weit lebhafter darauf ein, und entwickelt fortwährend ein brennbares von Brom nicht absorbirbares Gas. Uebergiesst man nach beendigter Einwirkung den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure, so schwimmt ein gelbes Oel oben auf, das bei der Destillation keinen constanten Siedepunkt zeigt. Die bei 220° bis 290° C. gesammelten Destillate nähern sich in ihrer Zusammensetzung der For-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 130.

mel $C_{20}H_{18}O_2$ und Rieth und Beilstein nehmen daher an, das Zinkäthyl habe dem Valeraldehyd Wasser entzogen.

Oenanthal ($C_{14}H_{14}O_2$) verhält sich genau wie Valeral gegen Zinkäthyl. Das hierbei erhaltene Oel zeigte keinen constanten Siedepunkt und die bei der Analyse erhaltenen, ziemlich von einander abweichenden Zahlen, drücken Rieth und Beilstein durch die Formel $C_{28}H_{26}O_2$ aus.

Bittermandelöl wird sehr lebhaft von Zinkäthyl angegriffen.

Aceton wirkt namentlich beim Erwärmen sehr lebhaft auf Zinkäthyl ein; nach beendigter Einwirkung wird durch verdünnte Schwefelsäure ein pfeffermünzartig riechendes Oel abgeschieden, das bei der Rectification zwischen 110° und 300° C. überdestillirt. Es besass im Allgemeinen die Eigenschaften und annähernd die Zusammensetzung des Phorons $C_{18}H_{14}O_2$.

Eine ätherische Zinkäthyllösung, die man im Ueberschuss zu Amylendisulfochlorid $C_{10}H_{10}S_2Cl$ treten lässt, theilt sich, wie Guthrie[1]) angiebt, unter Wärmeentwickelung in zwei Schichten. Wird Wasser zugesetzt, das obenauf schwimmende Oel getrocknet und destillirt, so geht es bei 240° bis 250° C. nach Guthrie als Amylensulfuthid ($C_{10}H_{10}S_2Cl$) über.

Zinkamyl.

Amylzink. Formel: $C_{10}H_{11}Zn$. Entdeckt von Frankland[2]). Es entsteht bei dem Erhitzen von Amyljodür mit Zink auf 180° C. (Frankland), so wie bei dem Erhitzen von Quecksilberamyl mit Zink (Frankland und Duppa[3]). In letzterem Fall wird eine untubulirte Retorte mit feingranulirtem Zink gefüllt und Quecksilberamyl (etwa halb so viel als Zink dem Volumen nach) hinzugebracht, der Hals der Retorte mit einem Kork verschlossen oder ausgezogen und hierauf in einem Oelbad 36 Stunden lang auf 130° C. erhitzt.

Nach vollendeter Einwirkung wird die Mischung destillirt; anfangs geht wenig Amylen und Amylwasserstoff über, worauf das Thermometer rasch steigt, so dass fast Alles zwischen 220° und 222° C. überdestillirt.

Die Umsetzung erklärt sich einfach nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{11}.Hg + Zn = C_{10}H_{11}.Zn + Hg.$$

Das Zinkamyl ist eine farblose durchsichtige leicht bewegliche Flüssigkeit, von 1,022 specif. Gewicht bei 0°. Es siedet bei 220° C., seine Dampfdichte wurde zu 6,95 gefunden, wonach obiger Formel 2 Vol. entsprechen.

Es zersetzt sich allmälig bei 240° C. unter Bildung von Amylen und Amylwasserstoff.

An der Luft raucht es, entzündet sich aber nicht; tropft man es aber in Sauerstoffgas, so brennt es unter schwacher Explosion mit glänzend weisser Flamme.

Bei langsamem Sauerstoffzutritt nimmt es erst 1 Aeq. Sauerstoff auf unter Bildung von Amylzinkoxyd $C_{10}H_{11}.ZnO$, verwandelt sich aber zuletzt in Amyloxyd-Zinkoxyd $C_{10}H_{11}O.ZnO$.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 108; Chem. Centralbl. 1862, S. 711. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 360. — [3]) Journ. of the chem. Society, Vol. II, p. 32 (1864).

Mit Chlorgas zusammengebracht verbrennt es unter Abscheidung von Russ.

Auf Zusatz von Jod erwärmt sich das Zinkamyl und wird dickflüssig, indem zuerst Amyljodür und Zinkamyl-Amyljodür entstehen:

$$2(C_{10}H_{11}.Zn) + 2I = C_{10}H_{11}Zn.ZnI + C_{10}H_{11}I.$$

Bei fortgesetztem Zusatz von Jod wird die Masse wieder dünnflüssig unter Bildung von Zinkjodid und Amyljodür:

$$C_{10}H_{11}.Zn + ZnI + 2I = C_{10}H_{11}I + 2ZnI.$$

Zinkmethyl.

Methylzink. Entdeckt von Frankland[1]) (1849). Formel: C_2H_3Zn.

Es wurde zuerst durch Erhitzen von Methyljodür mit Zink in zugeschmolzenen Glasröhren auf 150° C. erhalten, wobei sich viel Methylgas bildet, das beim Oeffnen der erkalteten Röhre mit Heftigkeit entweicht und dabei einen Theil des Zinkmethyls mit sich reisst. Durch vorsichtige Destillation in mit Kohlensäure gefüllten Apparaten destillirt man das zurückgebliebene Zinkmethyl über.

Butlerow[2]) empfiehlt dieses Verfahren mit der Modification, dass er mit Säuren angeätztes Zink anwendet, das Zink noch über das Methyljodür hervorragen lässt, und nur auf 100° C. erhitzt. Nach 10- bis 12stündigem Erhitzen wird die Spitze der Röhre geöffnet, das Gas ausströmen gelassen und die Röhre wieder zugeschmolzen, was noch zweimal wiederholt wird. Nach 4- bis 5tägigem Erhitzen ist die Zersetzung vollendet. Statt des Zinks kann man auch die Legirung desselben mit Natrium anwenden, sonst aber dieselben Verhältnisse beibehalten. In diesem Fall ist die Zersetzung schon nach 4 bis 5 Stunden vollendet.

In dem kupfernen Gefäss, worin Frankland das Zinkäthyl in grösserer Menge bereitet (s. S. 942), lässt sich bei Anwendung von Methyljodür kein Zinkmethyl erhalten. Mischt man aber das Methyljodür mit $^2/_3$ Vol. Aether, so bildet sich bei 100° C. Zinkmethyl noch leichter als das Zinkäthyl. Bei der Rectification erhält man aber das Zinkmethyl nicht für sich, sondern mit Aether gemengt oder verbunden, als eine bei etwa 51° C. siedende Flüssigkeit, welche auf $2C_2H_3Zn$ nahezu C_4H_5O enthält.

Auch wenn man Methyljodür mit Zink in dem kupfernen Apparat zusammen mit durch Druck verdichtetem Methyloxyd auf 100° C. erhitzt, entsteht Zinkmethyl, welches aber ebensowenig durch Destillation von dem Methyläther befreit werden kann, denn bei 43° bis 48° C. geht Flüssigkeit über, deren Zusammensetzung nahezu der Formel $2C_2H_3Zn + C_2H_3O$ entspricht (Frankland[3]).

Wanklyn[4]) benutzt zur Bereitung reinen Zinkmethyls die nach obigem Verfahren von Frankland erhaltene Mischung von Zinkmethyl und Aether, schmilzt sie mit Zink und Methyljodür wieder in eine Glasröhre ein, die er auf 100° C. erhitzt und nach vollendeter Ein-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXI, S. 213; Ebendas. Bd. LXXXV, S. 346; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 421; Pharm. Centralbl. 1855, S. 225. [2]) Bulletin de la societé chim. de Paris 1863, p. 594. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 62; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 103; Chem. Centralbl. 1859, S. 693. — [4]) Chem. Soc. Quart. Journ. T. XIII, p. 124; Zeitschr. Chem. u. Pharm. 1860, S. 590.

wirkung abermals destillirt. Auf diese Weise erhält er nach und nach stets mehr Zinkmethyl auf die gleiche Menge von Aether, so dass zuletzt durch Destillation beinah reines Zinkmethyl erhalten wird.

Nach Frankland und Duppa[1]) erhält man reines Zinkmethyl am besten durch Erwärmen von fein granulirtem Zink mit etwa seinem halben Volum Quecksilbermethyl in einer Glasröhre, welche etwa fünf Atmosphären Druck aushält. Man legt die zugeschmolzene Röhre nahezu horizontal in ein Oelbad, das man 24 Stunden lang auf 120° C. erhitzt, öffnet sie nach dem Erkalten und destillirt das Zinkmethyl ab.

Das Zinkmethyl ist eine farblose Flüssigkeit von 1,386 specif. Gewicht bei 10,5° C., welche constant bei 46° C. siedet (Frankland und Duppa); seine Dampfdichte beträgt 3,291. Der Dampf erträgt 200° C. ohne Zersetzung, aber bei 270° C. findet Ausscheidung von Zink und Freiwerden von Kohlenwasserstoffgasen statt (Wanklyn). Nach Bukton sollen hierbei erst bei höherer Temperatur siedende Kohlenwasserstoffe entstehen.

Das Zinkmethyl entzündet sich an der Luft sogleich und verbrennt mit leuchtender grünlich-blauer Flamme; im Sauerstoffgas brennt es mit Explosion. Kleine Menge seines Dampfes machen, brennbaren Gasen beigemengt, diese selbstentzündlich an der Luft.

Im Allgemeinen gleicht das Zinkmethyl dem Zinkäthyl in hohem Grade hinsichtlich seines chemischen Verhaltens, doch zeigt es in einzelnen Fällen wesentliche Unterschiede davon. Mit Wasser zusammenkommend zersetzt es sich augenblicklich äusserst lebhaft in Methylwasserstoff (Sumpfgas) und Zinkoxydhydrat (Frankland).

Gegen Stickoxydgas verhält es sich entsprechend wie Zinkäthyl, nur absorbirt es das Gas viel langsamer; es entstehen farblose Krystallnadeln der Verbindung von dinitromethylsaurem Zinkoxyd mit Zinkmethyl, welche an der Luft sich entzünden, und durch Wasser unter Entwickelung von Methylwasserstoffgas in basisch dinitromethylsaures Zinkoxyd verwandelt werden (Frankland[2]).

Zinkmethyl verhält sich gegen schweflige Säure nicht in derselben Weise wie das Zinkäthyl. Zwar wird, wie Hobson[3]) angiebt, trockenes schwefligsaures Gas von einer ätherischen Zinkmethyllösung gleichfalls unter starker Wärmeentwickelung absorbirt, wobei eine weisse Masse sich abscheidet, welche in Weingeist und in Aether unlöslich, in Wasser aber löslich ist. Aus der wässerigen Lösung erhält man beim Eindampfen undeutliche Krystalle von methylodithionsaurem Zinkoxyd.

Phosphorchlorür verhält sich nach den Angaben von Cahours und Hofmann[4]) ganz ähnlich gegen Zinkmethyl, wie gegen Zinkäthyl, indem unter sehr starker Wärmeentwickelung Trimethylphosphin entsteht: $(C_2H_3)_3P_3$.

Zinkmethyl und Chlorblei wirken nach Butlerow[5]) auf einander unter Bildung von Bleidimethyl $(C_2H_3)_2Pb$ und Chlorzink und Abscheidung von Blei.

Wird zu Zinnäthyljodür eine ätherische Lösung von Zinkmethyl

[1]) Journ. of the chem. Soc. Vol. II, p. 30 (1864). — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIX, S. 369; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXX, S. 70. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 287; Chem soc. Quart. Journ. Vol. X, p. 243. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 1; Chem. Centralbl. 1858, S. 1. — [5]) Bulletin de la societé chim. de Paris 1863, p. 596.

gebracht, so setzen sich beide unter beträchtlicher Wärmeentwickelung in Zinnäthylomethylid $(C_4H_5)(C_2H_3)Sn$ und Jodzink um [1]):

Zinkmethyl wirkt nach den Versuchen von Frankland [2]) unter beträchtlicher Wärmeentwickelung auf eine ätherische Lösung von Quecksilberäthylchlorür ein und es scheint zuerst Quecksilberäthylomethylid $(C_2H_3)(C_4H_5)Hg_2$ zu entstehen, welches aber bei wiederholter Destillation in Quecksilberäthyl und Quecksilbermethyl zerfällt.

Antimontrimethyljodid wirkt energisch auf eine ätherische Lösung von Zinkmethyl ein. Es entstehen hierbei Antimontrimethyl und Antimonpentamethyl $(C_2H_3)_5Sb$, die durch Destillation sich nur unvollständig von einander trennen lassen (Bukton [3]).

Acetylchlorid und Zinkmethyl zeigen nach den Versuchen von Freund [4]) beim Zusammenbringen eine äusserst heftige Einwirkung. Die ersten Tropfen von Acetylchlorid vermischen sich zwar ganz ruhig, aber die Reaction wird bald stürmisch und man muss diese Einwirkung jedesmal erst vorübergehen lassen, bevor man neues Acetylchlorid zusetzt. Es entwickelt sich hierbei ein Gas, welches wesentlich aus Kohlensäure und Methylwasserstoff besteht. Nach vollendeter Zersetzung wird die dunkelrothe Flüssigkeit mit Wasser gemischt destillirt, wobei eine wässerige Flüssigkeit übergeht, auf welcher eine geringe Menge eines gelben Oels schwimmt. Die wässerige Flüssigkeit liefert nach dem Sättigen mit Chlorcalcium eine in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Aceton (Acetylmethyl) übereinstimmende Flüssigkeit.

Carbonylchlorid (Chlorkohlenoxydgas) wird von Zinkmethyl nach den Versuchen von Butlerow [5]) bei gewöhnlicher Temperatur langsam, schneller beim Erwärmen absorbirt, indem lange Krystallnadeln entstehen, in welche alles Zinkmethyl sich verwandelt. Diese lassen sich weder reinigen noch aufbewahren, und wurden daher nicht untersucht. Mit Wasser zersetzen sie sich unter Gasentwickelung und Freiwerden von Wärme, es scheidet sich basisches Chlorzink ab und die Lösung enthält neben etwas essigsaurem Zinkoxyd einen oder zwei organische Stoffe, die man durch Destillation mit Wasser gemengt erhält. Auf Zusatz von kohlensaurem Kali scheidet das Destillat eine leichte Schicht ab, die für sich rectificirt bei 80° bis 81,5° C. siedet, in der Kälte krystallinisch erstarrt, nach der Zusammensetzung wahrscheinlich Gemenge von $C_8H_{10}O_2$ und $C_6H_8O_2$. Die Flüssigkeit zeigt gegen Natrium und Chlorzink das Verhalten der Alkohole; ihre Eigenschaften unterscheiden sie jedoch durchaus von dem Propyl- oder Butylalkohol.

Der Chlorkohlensäure-Aethyläther wird nach Butlerow's [6]) Versuchen beim gelinden Erwärmen lebhaft von Zinkmethyl angegriffen, wobei Chlorzink, Kohlensäure, Aethylen und Sumpfgas entstehen.

Weniger leicht wirkt der Chlorkohlensäure-Methyläther auf das Zinkmethyl ein; man muss die Mischung beider in einer verschlossenen Röhre doch unter 100° C. erwärmen, um eine Einwirkung zu erhalten; es bleibt jedoch immer eine ansehnliche Menge von Zink-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 50. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 59. — [3]) Chem. soc. Quart. Journ. Vol. XIII, p. 115; Jahresber. f. 1860, S. 374. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 11. — [5]) Bulletin de la soc. chim. de Paris 1868, p. 588. — [6]) A. o. a. O.

methyl unzersetzt. Bei dieser Umsetzung wird viel Gas frei, welches zum Theil aus Kohlensäure, Aethylen und Sumpfgas besteht, aber auch Methyljodür enthält, und es bilden sich zugleich Kohlensäure und Methyläther, aber keine Essigsäure.

Auf Borsäureäther wirkt nach Versuchen von Frankland[1]) das Zinkmethyl in derselben Weise wie das Zinkäthyl. Vermischt man eine starke ätherische Lösung von Zinkmethyl unter Abkühlung mit Borsäureäther, so entweicht selbstentzündliches Bormethylgas $(C_2H_3)_3Bo$, das man durch Einleiten in concentrirtes Ammoniak, womit es eine flüssige Verbindung bildet, verdichten kann. *A. S.*

Zinkschwefelcyan s. Zinksulfocyanid S. 960.

Zinkseife. Zinkoxyd verseift die Fette schwer; leichter werden solche Zinkseifen durch doppelte Zersetzung erhalten.

Zinkseleniet. Beim Erhitzen von Zink mit Selen bildet sich nur auf der Oberfläche des Metalls ein Ueberzug von Selenzink; wird Selendampf über rothglühendes Zink geleitet, so erfolgt die Verbindung unter Explosion.

Das Selenzink ist ein citrongelber pulveriger Körper; verdünnte Salpetersäure löst daraus das Zink auf, und scheidet zuerst Selen ab, welches sich aber bei fortgesetzter Einwirkung als selenige Säure löst (Berzelius). *Fe.*

Zinkselenocyanid bildet sich beim Lösen von Zink oder Zinkoxyd in Selencyanwasserstoffsäure. Das Salz krystallisirt in prismatischen Nadeln, es ist nicht zerfliesslich (Crookes).

Cameron[2]) konnte weder beim Auflösen von Zink in Säuren noch bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Legirung von Zink mit Natrium Zinkwasserstoffgas erhalten.

Zinksiliciumfluorid, Siliciumfluorzink, Kieselfluorzink. Die Lösung von Zinkoxyd in Kieselflusssäure giebt beim Abdampfen ein Salz $3ZnF.2SiF_3 + 20HO$; es bildet durchsichtige farblose luftbeständige Säulen, welche sich leicht in Wasser lösen (Berzelius). *Fe.*

Zinksilicat, syn. Kieselzinkerz.

Zinkspath, Smithsonit, kohlensaures Zinkoxyd, basisch-kohlensaures Zinkoxyd, Galmei, Kohlengalmei, rhomboëdrischer Zinkbaryt, *Zinc carbonaté, Carbonate of Zinc, Calamine,* $ZnO.CO_2$ nach den Analysen von Smithson[3]) des aus Somersetshire und Derbyshire in England, von Karsten[4]) des vom Altenberge bei Aachen, von Brilon in Westphalen, von Nertschinsk in Sibirien, von Berthier[5]) des aus Wales, von Taina in Sibirien, von Ampsin bei Huy in Belgien, von Combecave bei Figeac in Frankreich, von F. v. Kobell[6]) des von Nertschinsk in Sibirien, von Schmidt[7]) des

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIV, S. 129; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIX, S. 38; Chem. Centralbl. 1863, S. 1. — [2]) Chem. News. T. II, p. 181; Jahresber. 1860, S. 181. — [3]) Gehlens' Journ. f. Chem. Bd. II, S. 368. — [4]) Dessen Syst. d. Metallurgie Bd. IV, S. 427. — [5]) Traité d'essais T. II, p. 585. — [6]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 480. — [7]) Ebendas. Bd. LI, S. 257.

von Moresnet in Belgien, von Heidingsfeld [1]), von v. Monheim [2]) des von Aachen, von E. Riegel [3]) des von Wiesloch in Baden, von C. Rammelsberg [4]) des von Lengerfeld bei Schwelm in Westphalen, von F. Wandesleben [5]) des von Wiesloch in Baden, von Gellhorn [6]) des von Tarnowitz und Beuthen in Oberschlesien, von F. A. Genth [7]) des von Albarrodon in Mexiko, von M. F. de Marigny [8]) des von Ouled-Moriz bei Tlemcen in der Provinz Oran in Algerien, von Long [9]) des von Wiesloch in Baden. Ausser kohlensaurem Zinkoxyd enthält er noch abwechselnd geringe Mengen von kohlensaurem Eisenoxydul, Manganoxydul, Kalk, Magnesia, Kadmiumoxyd und Bleioxyd, ausserdem auch Beimengungen verschiedener Art. Unter den stellvertretenden Basen tritt das Eisenoxydul bisweilen sehr reichlich auf und man hat solche Zinkspathe auch Eisenzinkspath genannt. Der Zinkspath krystallisirt hexagonal rhomboëdrisch, die Krystalle sind jedoch meist klein bis sehr klein und oft undeutlich, vorherrschend ist das stumpfe Rhomboëder R mit dem Endkantenwinkel = 107° 40′, parallel dessen Flächen er deutlich spaltbar ist. Gewöhnlich findet er sich in nierenförmigen, traubigen, stalaktitischen und schaligen, oft zellig durch einander gewachsenen Aggregaten, auch derb und feinkörnig bis dicht. Er ist farblos, weiss, grau, gelb, braun oder grün gefärbt, glasartig bis perlmutterglänzend bis matt, durchscheinend bis undurchsichtig, hat die Härte = 5,0 und das specif. Gewicht = 4,1 bis 4,5. Unreine Varietäten brennen sich roth oder schwarz. *K.*

Zinkspinell, syn. Gahnit.

Zinkstuhl. So nennt man auf den Rammelsberger Hütten einen die Vorwand der Blei- und früher auch der Kupferöfen nach unten schliessenden, mit kleinen Holzkohlen (Zinkkohlen) gefüllten Vorbau, welcher aus einer über der Ofenspur liegenden nahezu horizontalen und einer schräg daraufgestellten Thonschieferplatte besteht. Die Seiten dieses vor dem oberen Theile der Vorwand in Gestalt eines spitzen Winkels hervortretenden Raumes werden bis auf eine mit einer Holzkohle und Lehm zu verschliessende Stichöffnung durch Schieferplatten und Lehm geschlossen. Das beim Verschmelzen der zinkischen Bleierze durch die Gebläseluft zwischen die Zinkkohlen geblasene Zink- und Bleioxyd reducirt sich, und es sammelt sich bleiisches Zink auf der Sohle des Zinkstuhls an, von wo es von Zeit zu Zeit durch eine mit dem Stichloch communicirende gusseiserne Rinne in eine Eisenkelle abgelassen wird (Zinkstockeln). Das Product wird durch Umschmelzen in der Kelle und Abgiessen des Zinkes von dem schwereren Blei geläutert. Man gewinnt jährlich nur 50 bis 60 Centr. Zink [10]) auf diese Weise. *Kl.*

Zinksuboxyd. Nach Berzelius besteht die graue Haut, mit welcher das Zink sich an der Luft bedeckt aus einem Suboxyd; nach Anderen ist es ein Gemenge von Oxyd und Metall.

[1]) Rammelsberg's Handb. d. Mineralchem. S. 227. — [2]) Verh. d. nat. Ver. d. pr. Rheinl. Bd. XXXVI, S. 174. — [3]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849, S. 777. — [4]) Berg- u. hüttenm. Zeitg. Bd. VI, S. 213. — [5]) Liebig u. Kopp's Jahresber. 1852, S. 897. — [6]) Ebendas. 1853, S. 849. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVI, S. 473. — [8]) Annal. des min. T. XI, S. 672. — [9]) v. Leonh. Jahrb. f. Min. 1858, S. 289. — [10]) Näheres in Kerl's Rammelsberger Hüttenprocessen 1861, 2. Ausgabe.

Zinksulfocyanid, Zinkrhodanür, Schwefelcyanzink, Sulfocyanzink. Formel: $Zn\,CyS_2$. Diese Verbindung bildet sich beim Auflösen von frisch gefälltem kohlensauren Zink in Schwefelblausäure; beim Abdampfen der Lösung krystallisirt es. Das Salz löst sich nicht sehr reichlich in Wasser oder Weingeist; aus letzterer Lösung scheidet es sich in wasserfreien Krystallen ab.

Das Rhodanzink löst sich leicht in wässerigem Ammoniak; beim Verdampfen der Lösung unter wiederholtem Zusatz von Ammoniak scheidet sich Zinksulfocyanid-Ammoniak $Zn\,CyS_2 . NH_3$ in weissen glänzenden rhombischen Säulen ab; sie werden durch Wasser unter Abscheidung von Zinkoxydhydrat zersetzt (Meitzendorf).

Das Rhodanzink schmilzt beim Erhitzen unter Zersetzung; es entwickelt sich Stickgas. Cyangas Schwefelgas und Schwefelkohlenstoff, während ein schmutzig weisser poröser Rückstand bleibt, der wie es scheint Mellon enthält (Meitzendorf[1]). *Fe.*

Zinksulfurete. Von den Sulfiden des Zinks ist das dem Oxyd entsprechende Monosulfuret ZnS am genauesten bekannt. Nach Schiff giebt es dann noch ein Pentasulfuret ZnS_5.

Zinksulfuret.

Zinksulfid, Einfach-Schwefelzink. Formel: ZnS. Dieses Sulfuret findet sich natürlich als Blende oder Zinkblende (S. 917). Schwefel und Zink verbinden sich nicht beim Schmelzen, weil ersterer schon abdestillirt, ehe die Verbindung eingetreten ist. Das Sulfid entsteht aber unter Detonation, wenn man Zinkfeile mit Zinnober erhitzt, es destillirt hierbei dann das Quecksilber ab. Ebenso entsteht es unter Verpuffung, wenn Zinkfeile mit Kaliumsulfuret erhitzt wird. Man erhält das Schwefelzink weiter durch Erhitzen von Zinkoxyd mit Schwefel allein, oder mit Schwefel und Kohle, oder durch Erhitzen von Zinkoxyd oder von wasserhaltendem Schwefelzink (s. unten) in einem Strom von trockenem Schwefelwasserstoffgas; endlich auch durch Reduction von trockenem schwefelsauren Zinkoxyd mit Schwefel oder mit Kohle.

Das natürliche Schwefelzink bildet Krystalle des regulären Systems.

Das auf trockenem Wege erhaltene Zinksulfuret ist weiss oder gelblich von 3,92 specif. Gewicht; es schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, und verdampft selbst nicht in der Weissglühhitze.

Das krystallisirte Schwefelzink wird durch Schmelzen mit Salpeter leicht oxydirt, durch Erhitzen an der Luft für sich vollständig jedoch nur langsam oxydirt; Säuren zersetzen es langsam unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; das amorphe Schwefelzink wird durch Erhitzen an der Luft wie durch Säuren leichter zersetzt als das krystallisirte Sulfid. In einem Strom von Wasserdampf geglüht giebt es Zinkoxyd und Schwefelwasserstoff.

Wasserhaltendes Zinksulfuret, $ZnS + HO$, wird durch Fällen von neutralen Zinksalzen mit Schwefelalkalimetall, oder durch Fällen von gelöstem essigsauren Zinkoxyd mit Schwefelwasserstoff erhalten. Das gefällte Schwefelzink enthält bei 100° C. getrocknet (nach Geiger) noch 1 Atom Wasser, es ist weiss pulverig; es wird beim

[1]) Poggend. Annal. Bd. LVI, S. 68.

Erhitzen unter Wasserverlust gelblich; löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren, auch in wässeriger schwefliger Säure; ein wenig selbst in einem grossen Ueberschuss von Essigsäure (Wackenroder). Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich leicht.

Das Schwefelzink verbindet sich auch mit Zinkoxyd; meistens enthält das an der Luft getrocknete Schwefelzink etwas Zinkoxyd beigemengt; um es ganz frei davon zu erhalten, muss es in einem Strom Schwefelwasserstoff erhitzt werden. Schwefelzink verbunden mit Zinkoxyd d. i. Zinkoxysulfuret findet sich auch im Voltzin (s. dies. Bd. S. 296), zuweilen auch wohl in manchem Ofenbruch; Kersten[1]) fand in einem solchen von Freiberg nahe $ZnO . 4 ZnS$; Essigsäure löste das Zinkoxyd nicht aus dieser Verbindung.

Ein anderes Zinkoxysulfuret von der Zusammensetzung $ZnS . ZnO$ bildet sich nach Arfvedson[2]) wenn trockenes schwefelsaures Zinkoxyd in einer Glasröhre in einem Strom von Wasserstoffgas zum Glühen erhitzt wird; bei einem gewissen Zeitpunkt zeigt sich ein Erglimmen in der Masse, es sublimirt ein wenig Zink und es ist nun ein strohgelbes Oxysulfuret gebildet; dieses löst sich in Salzsäure; in Schwefelwasserstoffgas geglüht giebt es reines Zinksulfuret.

Zinkpersulfuret.

Zinkpersulfid, Zinkpentasulfuret, Fünffach-Schwefelzink. Formel: ZnS_5. Diese Verbindung bildet sich nach Schiff[3]) beim Fällen von neutraler Zinksalzlösung mit gelöstem Fünffach-Schwefelkalium; der Niederschlag ist zuerst weiss; nach dem Auswaschen zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet ist er wasserfrei und hat eine strohgelbe Farbe; bei Abschluss der Luft erhitzt zerfällt das Pentasulfuret in Einfach-Schwefelzink und Schwefel; in Säure löst es sich unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel. *Fe.*

Zinktelluriet, Tellurzink. Zink und Tellur verbinden sich beim Schmelzen unter starker Wärmeentwickelung; das Product ist grau krystallinisch strengflüssig, nicht in verdünnter Schwefelsäure oder concentrirter Salzsäure löslich (Berzelius). *Fe.*

Zinkvitriol, Goslarit, weisser Vitriol, Gallitzenstein, prismatisches Vitriolsalz, Gallizinite, $ZnO . SO_3 + 7 HO$ nach den Analysen von Schaub[4]) des aus Cornwall, von Klaproth[5]) des aus dem Rammelsberge bei Goslar, von Beudant[6]) des von Schemnitz in Ungarn, von Hausmann[7]) des aus dem Rammelsberge bei Goslar. Er krystallisirt orthorhombisch, isomorph mit Bittersalz, bildet nadel- bis haarförmige Krystalle, meist strahlige bis körnige Aggregate in stalaktitischen, nierenförmigen Gestalten, krustenartigen Ueberzügen oder bildet mehlige Beschläge. Er ist farblos, weiss, grau, gelblich, röthlich, bläulich, glasglänzend, durchsichtig bis durchscheinend, hat die Härte = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 2,0 bis 2,1. In Wasser ist er leicht auflöslich. Zum unreinen Zinkvitriol gehören

[1]) Schweigg. Journ. Bd. LVII, S. 186. — [2]) Pogg. Annal. Bd. I, S. 59. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXV, S. 74. — [4]) v. Crell's Annal. 1801, S. 1. — [5]) Dessen Beiträge Bd. V, S. 196. — [6]) Dessen Traité de min. T. II, p. 481. — [7]) Herzyn. Archiv Bd. III, S. 537.

auch manche von den Substanzen, welche Bergtalg, Bergbutter und Bergunschlitt (s. d. Art.) genannt worden sind. *K.*

Zinkvitriol, syn. für das schwefelsaure Zinkoxyd mit 7 Aeq. Krystallwasser (s. Bd. VII, S. 577).

Zinkvitrit, syn. Kieselzinkerz.

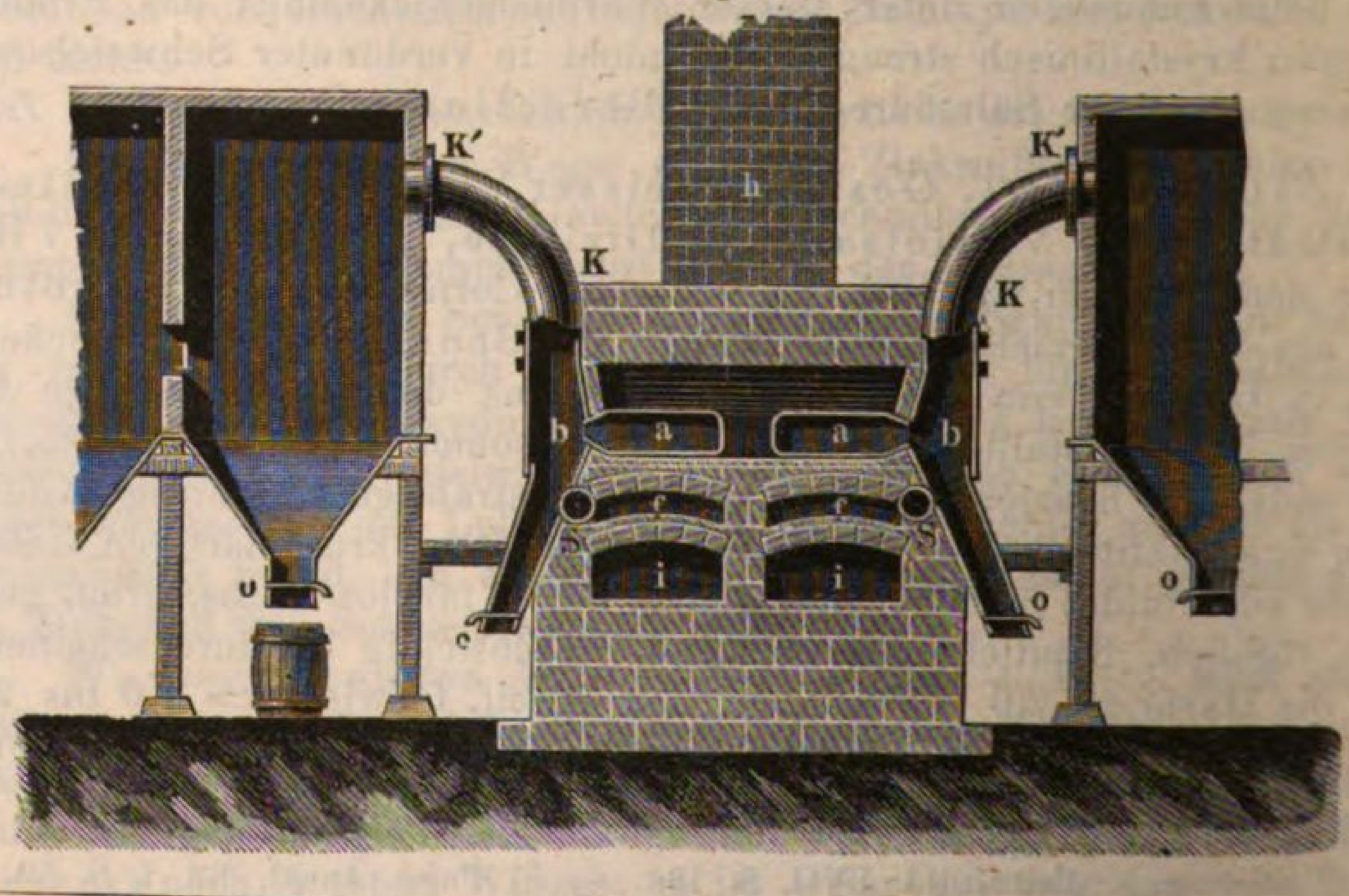
Zinkwasserstoff. Bei Einwirkung von verdünnter Säure auf Zink entwickelt sich kein Zinkwasserstoffgas, auch nicht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Legirungen von Zink mit Natrium.

Cameron[1]) konnte weder beim Auflösen von Zink in Säuren noch bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Legirung von Zink mit Natrium Zinkwasserstoffgas erhalten. Nach Vauquelin entsteht ein gasförmiges Zinkwasserstoffgas beim Glühen von 4 Thln. gerösteter Blende mit 1 Thl. Kohlenpulver. Es soll ein farbloses Gas von schwachem widerlichen Geruch sein; es soll an der Luft mit bläulichweisser Flamme unter Bildung von Zinkoxyd und Wasser verbrennen; mit Chlorgas verpufft es beim Erhitzen unter Bildung von Salzsäure und Chlorzink; es reducirt aber nicht Metallsalze.

Ruhland[2]) glaubt durch den elektrischen Strom bei Anwendung von Zinkamalgam —Pol einen festen Wasserstoffzink erhalten zu haben. *Fe.*

Zinkweiss, *Oxyde de zinc.* Das Zinkoxyd ist weiss wie Bleiweiss, es ist bedeutend leichter als dieses, und hat den Vorzug, dass es in einer Atmosphäre, welche Schwefelwasserstoff enthält, seine weisse Farbe behält. Zinkweiss hat vor dem Bleiweiss weiter das voraus, dass es nicht so giftig ist wie dieses, und dass besonders seine Fabrication und Verarbeitung nicht die Gefahren für die Arbeiter haben, wie es beim Bleiweiss der Fall ist. Schon Guyton-Morveau hatte daher 1782 Zinkoxyd als Ersatzmittel für Bleiweiss zur Malerfarbe vorgeschlagen; alle Versuche ein als Malerfarbe brauchbares Zinkweiss im

Fig. 53.

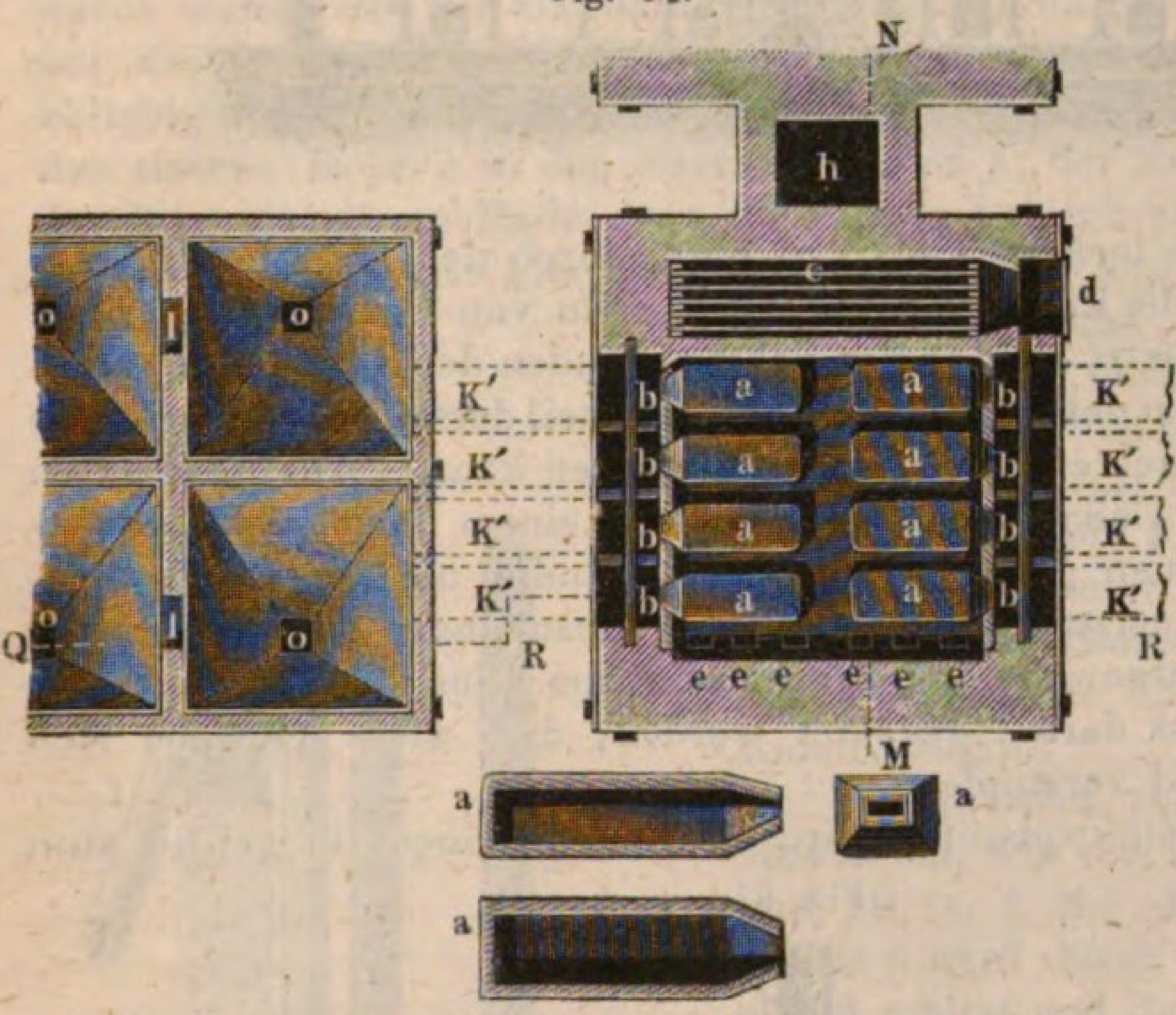


1) Chem. News T. II, p. 18; Jahresber. 1860, S. 181. — 2) Schweigg. Journ. Bd. XV, S. 418.

Grossen zu erhalten misslangen, bis Leclaire, der veranlasst durch die häufigen Erkrankungen der Arbeiter in den Bleiweissfabriken sich längere Zeit mit diesem Gegenstand beschäftigt hatte, um 1844 zuerst im Grossen ein hinreichend deckendes und überhaupt brauchbares Zinkweiss darstellte. Seitdem dann die verschiedenen Zinkhütten dieses Oxyd im Grossen darstellen, wird es in bedeutenden Quantitäten als Malerfarbe verwendet, da der Preis von Zinkweissanstrich wohlfeiler ist als der von Bleiweissanstrich.

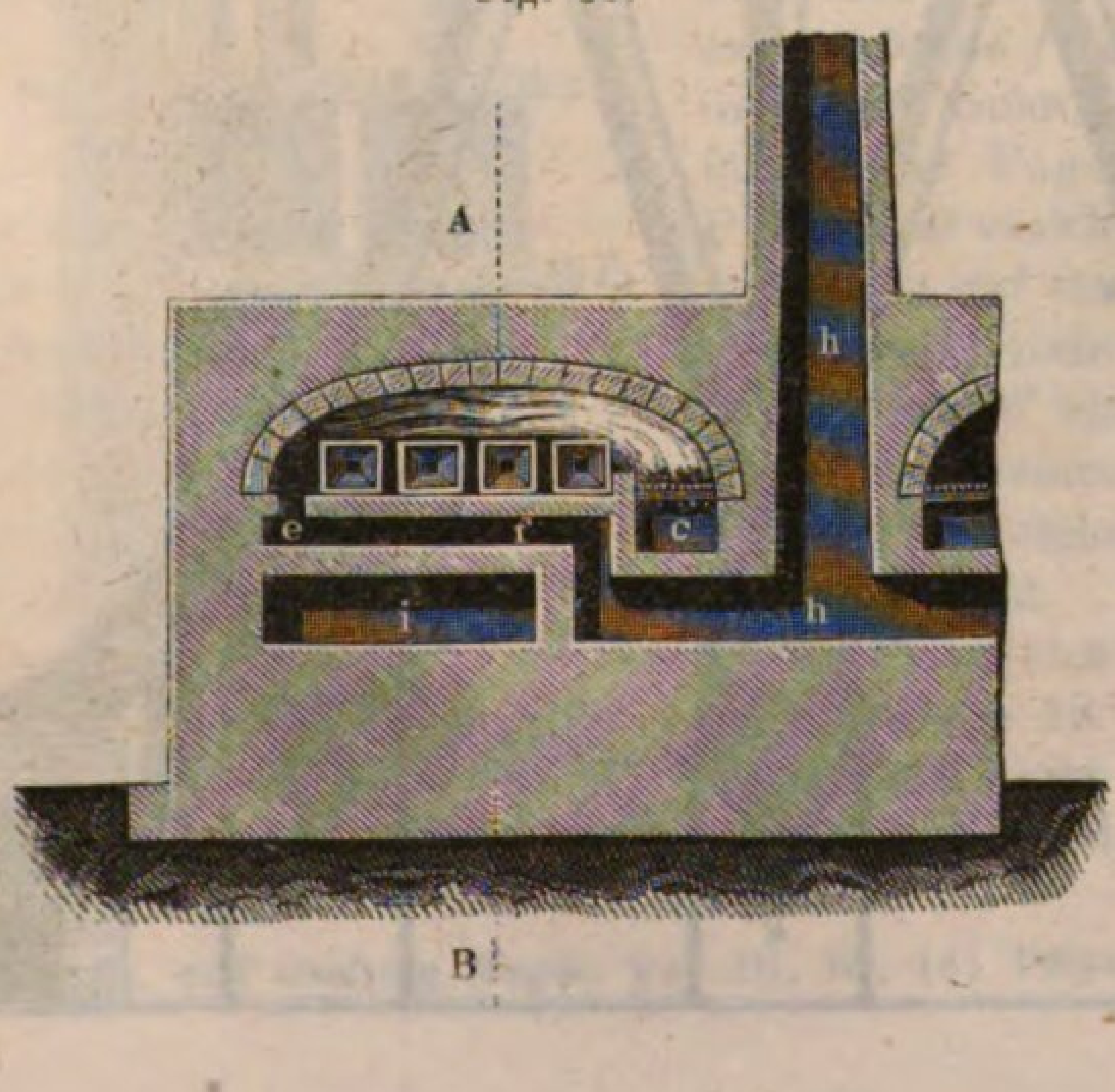
Die Darstellung des Zinkweiss besteht darin, dass man metallisches Zink in Muffeln oder Tiegeln verdampft, die Zinkdämpfe durch heisse oder kalte Luft oxydirt, und die Dämpfe dann in Kammern, theils von Eisen, theils von Holz verdichtet. Man hat den Oefen sehr verschiedenartige Constructionen gegeben; von den vielen der gebräuchlichen Constructionen sollen nur wenige angeführt werden.

Fig. 54.



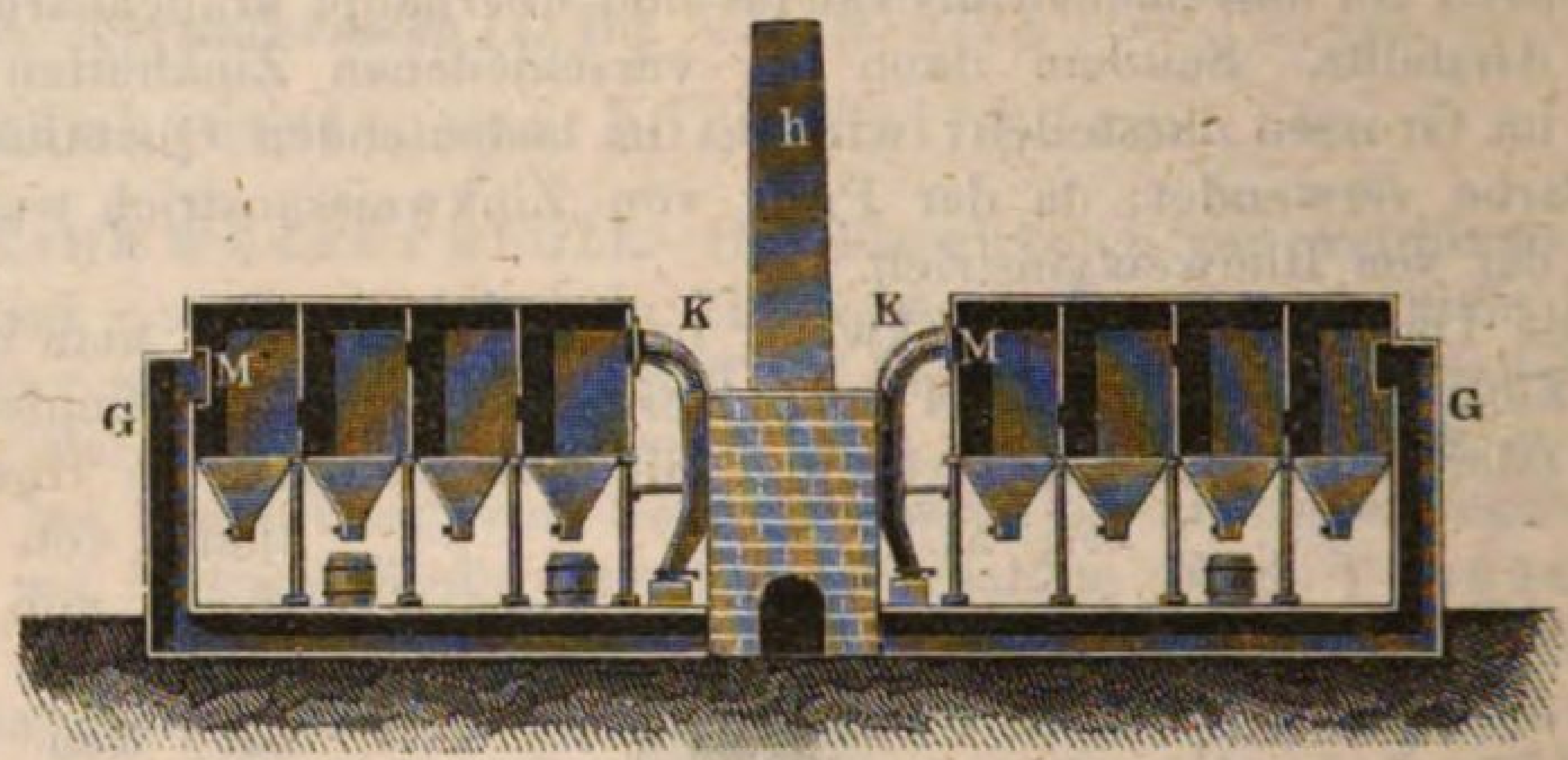
Payen hat einen Ofen vorgeschlagen, welchen die Figuren 53 bis 56 in Abbildung zeigen. Die Retorten *a* sind flache Cylinder von feuerfestem Thon (0,70 Meter lang, 0,25 Meter breit und 0,16 Meter hoch), sie liegen zu 8 bis 10 in zwei rückwärts zusammenstossenden Reihen (Fig. 54) in einem Flammofen; die Flamme zieht von dem Rost um die Retorten durch die Canäle *ee* in das Kamin *hh*, welches die Feuergase von mehreren Ofen ableitet. Sobald die Retorten weissglühend sind, werden 1 bis 2 Zinktafeln in jede derselben gebracht; das Zink verwandelt sich schnell in Dampf, welcher durch das gusseiserne Rohr *b* entweicht; und hierbei mit Luft in Berührung kommt,

Fig. 55.



welche durch die abziehende Wärme der Retorten auf etwa 300°C. erwärmt ist, und durch das Rohr *o* in *b* eintritt; die Zinkdämpfe ver-

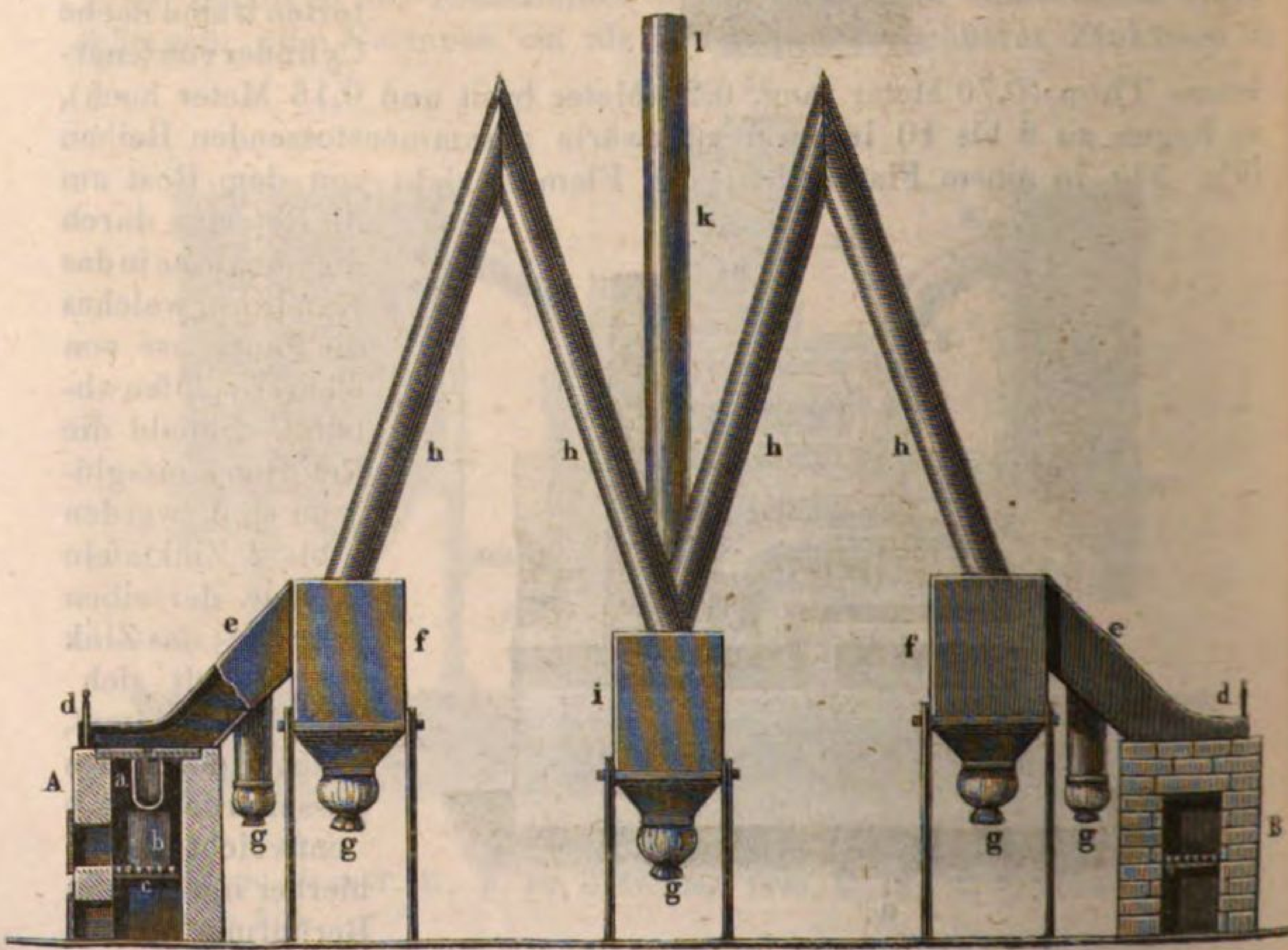
Fig. 56.



brennen hier; das lockere Zinkoxyd wird durch den Luftstrom fortgerissen und durch die Röhre *KK'* in ein System von Condensationskammern geführt; es setzt sich an den Scheidewänden der Kammern ab, und sammelt sich in dem untern trichterförmigen Theil derselben, von wo es in ein darunter gebrachtes Gefäss entleert werden kann. Aus der letzten Kammer geht ein Canal, hier durch ein mit einem Metallsieb bedeckten eisernen Rahmen geschlossen, in das Kamin, um die zum grösseren Theil des Sauerstoffes beraubte Luft abzuleiten; auch im Canal können noch Drahtgewebe angebracht sein, um alles Zinkoxyd zurückzuhalten; nur muss darauf geachtet werden, dass diese Gewebe sich nicht mit Zinkoxyd verstopfen.

In manchen Zinkweissöfen wird das Zink in einem Tiegel bis zum

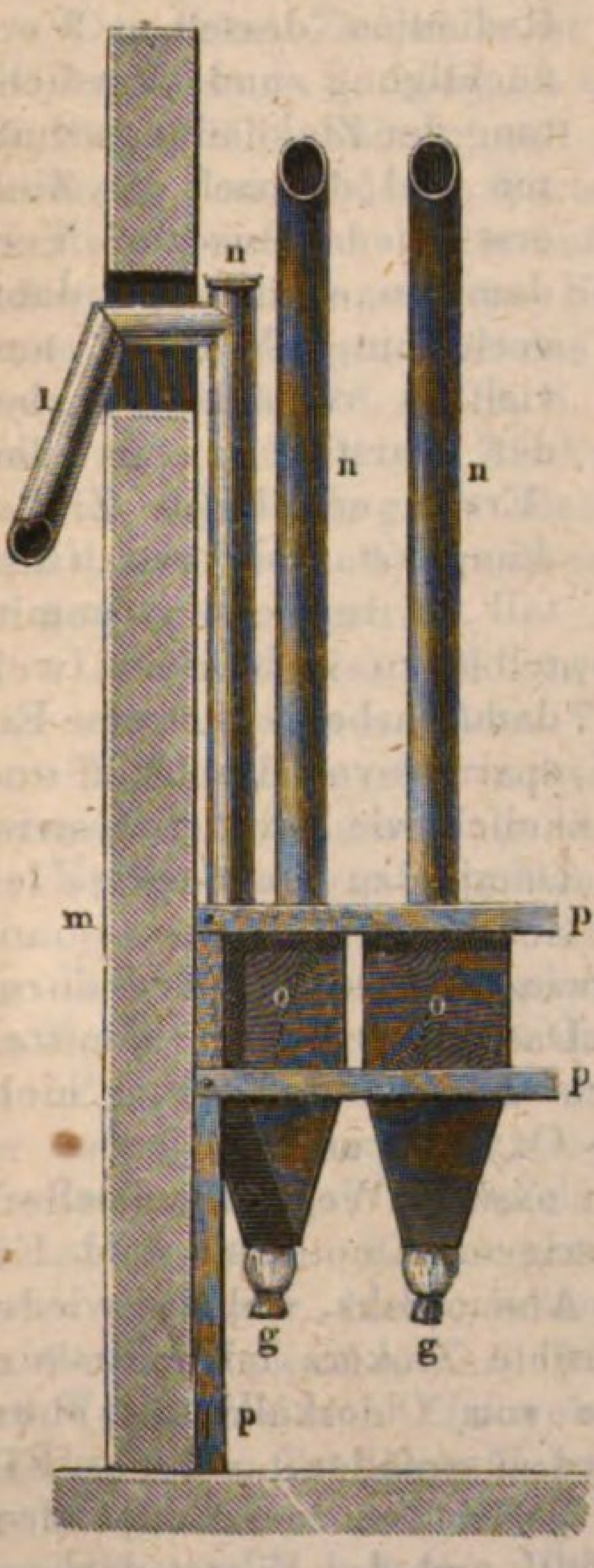
Fig. 57.



Sieden erhitzt, indem zugleich ein über das kochende Zink streichender Luftzug die Dämpfe fortführt und zum Verbrennen der Zinkdämpfe dient. Ein solcher auf den Hütten der Vielle-Montagne gebräuchlicher Ofen ist in den stehenden Figuren abgebildet (Fig. 57 u. 58).

Zwei Oefen *A* und *B* (Fig. 57) sind etwa 24′ von einander entfernt; jeder Ofen ist etwa 22′ lang 5′ hoch und 4′ breit, und jeder fasst sieben Tiegel oder Kessel *a*, welche auf dem Herde *b* stehen; $1^1/_3$′ unter diesem Herde liegt zu beiden Seiten ein Rost *r*, so dass die Flamme die Tiegel von beiden Seiten erhitzt, dann unten in einen Canal und von dort in das Kamin tritt. Die Tiegel haben einen Deckel, durch dessen Oeffnung die Zinkdämpfe in einem 1′ langen hinten 6″ hohen gemauerten Raum treten; in der Vorderseite dieses Raumes ist eine Oeffnung, durch welche die zur Oxydation des Zinks nöthige Luft eintritt, wobei die Menge der Luft durch theilweises Schliessen der Oeffnung beliebig regulirt werden kann. Das gebildete Zinkoxyd tritt nun durch das eiserne Rohr *e* in den eisernen Kasten *f*, der sich unten zu einem Trichter bildet, am Ende etwa 1′ weit, und durch einen Beutel *g* verschlossen wird. Das hier nicht abgesetzte Zinkoxyd geht dann durch die 12′ hohe und 1′ weite Röhre *h* in den beiden Oefen gemeinschaftlichen Kasten *i*, und von hier mittelst des Rohres durch die den Schmelzraum begrenzende Feuerwand *m* (Fig. 58) in ein System von eisernen Röhren und hölzernen Sammelkästen, von deren letzteren die Luft zuletzt in das Kamin austritt.

Fig. 58.



In Schlesien verwendet man auch Muffelöfen, wie die in den Figuren 59 und 60 (s. f. S.) dargestellten. Die Muffel *a* wird durch den Rost *b* hinreichend erhitzt und durch *g* mit Zink beschickt, die Muffeln (10) münden in den Canal *d*, in welchen durch *c* Luft zugeführt wird; der Ventilator *e* führt von hier die Dämpfe in die Condensationsräume *f*; diese sind aus Brettern in langen Schneckenwindungen ausgeführt, die Fugen mit Leinwand und Papier gut verklebt; die Kammern sind durch bis auf etwa 8″ vom Boden herabhängende Leinwandstücke in Entfernungen von 6′ bis 8′ unterbrochen; das Zinkweiss sammelt sich hier in den Trichtern, welche durch die Beutel verschlossen sind.

Darlington[1]) erhitzt die Zinkerze (welche 18 bis 30 Proc. Zink enthalten und nicht mit Vortheil auf Zink verarbeitet werden können) mit Kohle

[1]) Min. and smelting Magaz. Vol. III, Nr. 18; Polyt. Centralbl. 1763, S. 1436.

in einem Röstofen; die entweichenden Dämpfe werden in einem Canalsystem durch heisse Luft vollkommen oxydirt, um nicht allein Zink sondern auch Kohlentheilchen und Kohlenoxyd vollkommen zu oxydiren; die Dämpfe werden dann abgekühlt und zuletzt in die Sammelräume geleitet. Auf 100 Pfd. Galmei werden im Ganzen höchstens 65 Pfd. Brennmaterial verbraucht; die zurückbleibenden Erzschlacken enthalten 3 Proc. Zink, das sich nicht lohnt zu gewinnen.

Fig. 59.

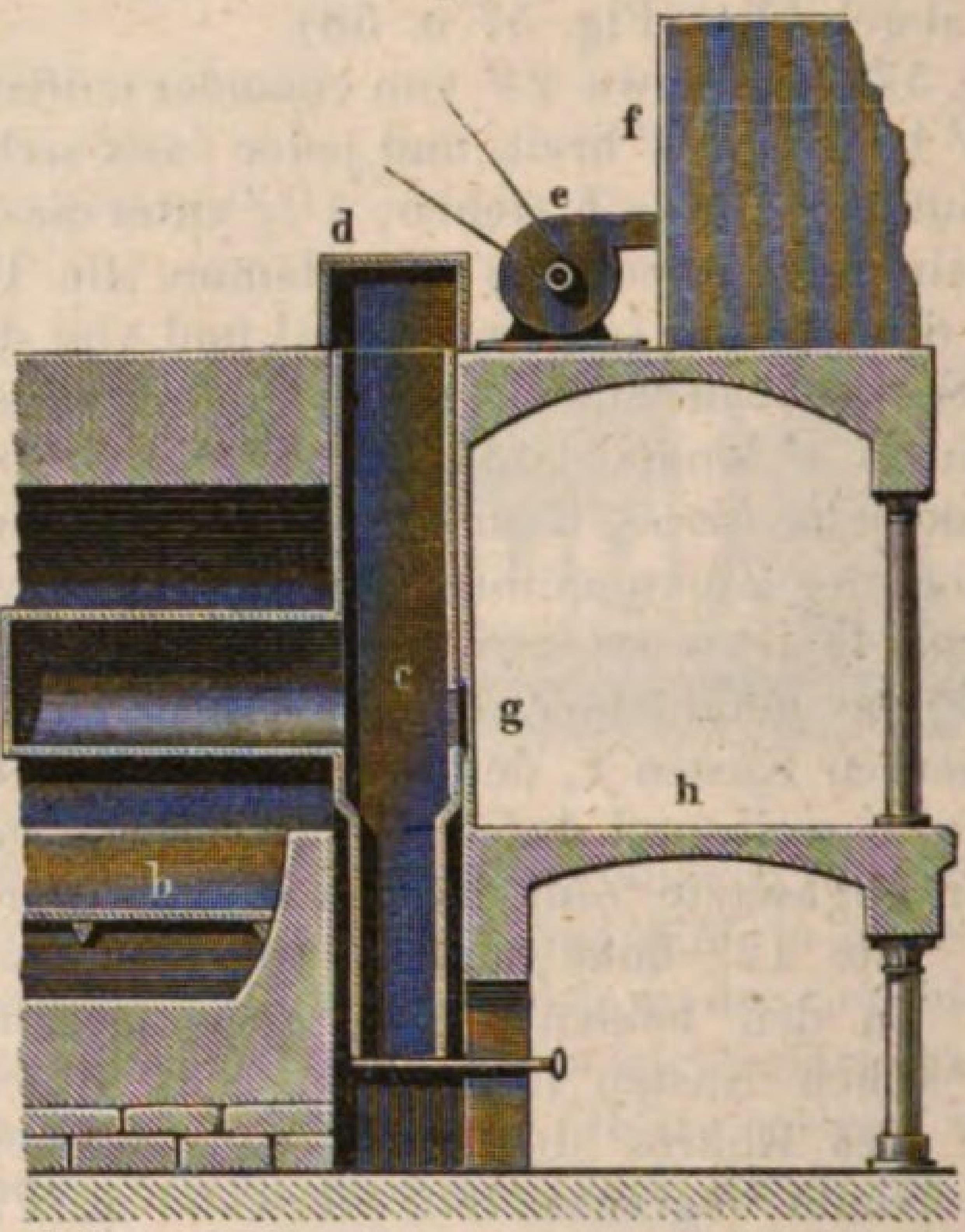
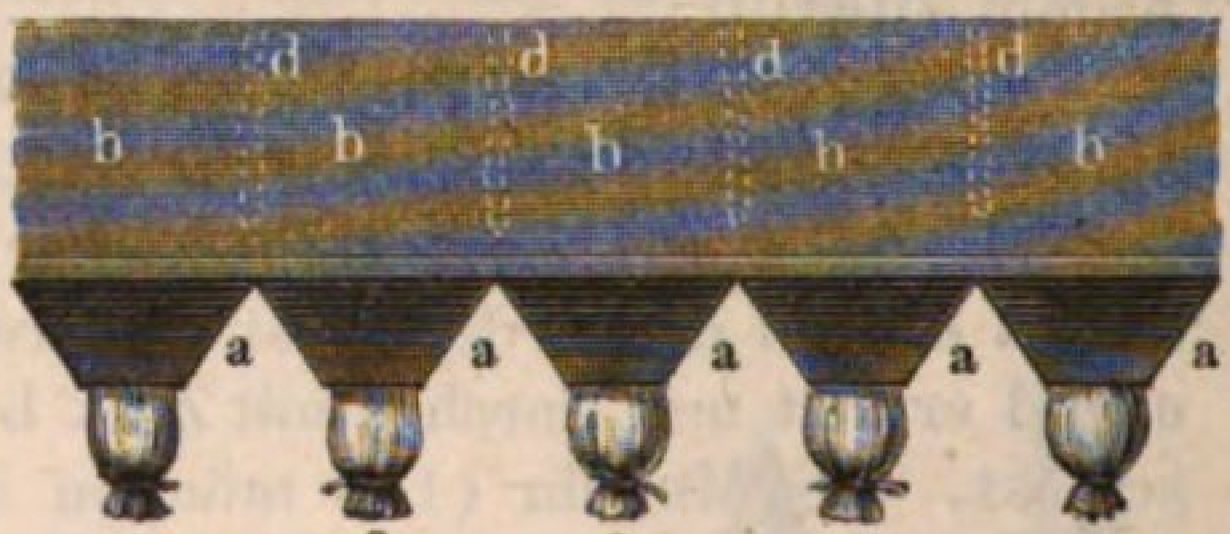


Fig. 60.



Das zur Fabrication von Zinkweiss verwendete Zink wird bekanntlich aus den Zinkerzen, welche es als Zinkoxyd enthalten, durch Reduction desselben Verflüchtigung und Verdichtung der Zinkdämpfe erhalten und darnach das Zink erst wieder bis zum Verdampfen erhitzt und dann verbrannt. Man hat nun vielfach versucht die bei der Darstellung aus den Erzen erhaltenen Zinkdämpfe statt sie erst zu Metall zu verdichten, unmittelbar zu verbrennen, weil dadurch begreiflich eine Ersparniss von Brennstoff und Arbeit erzielt wird. Man verfährt hier ähnlich wie bei der Gewinnung des Zinks; nur statt die metallischen Dämpfe zu condensiren, leitet man sogleich erhitzte Luft hinzu, um sie zu verbrennen, wonach dann das Zinkweiss in ähnlicher Weise wie oben beschrieben durch ein System von Kammern verdichtet wird. Das aus den Erzen unmittelbar dargestellte Zinkweiss ist meistens nicht so rein und daher nicht so weiss wie das aus dem Metall erhaltene Oxyd (s. unten).

Man hat auch versucht Zinkweiss auf nassem Wege darzustellen; durch Ausziehen der Zinkerze mit wässerigem Ammoniak und Erhitzen der Flüssigkeit zum Verjagen des Ammoniaks, welches wieder gewonnen wird. Oder man hat das geröstete Zinkerz mit Salzsäure behandelt, die Lösung wird nach Zusatz von Chlorkalk mit überschüssigem Zinkoxyd digerirt um Eisenoxyd auszufällen, und das Filtrat dann mit Kalk gefällt. Man hat auch das Zinkerz zuerst mit Chlorcalcium geglüht, dann mit Wasser behandelt, und das Filtrat darnach wie angegeben mit Chlorkalk und etwas Zinkoxyd versetzt, und endlich mit Kalk gefällt. Das in einer oder der anderen Weise erhaltene

Zinkoxydhydrat giebt geglüht Zinkweiss. Das so erhaltene Zinkoxyd ist aber nicht rein genug meistens gelblich, oder zu theuer. Auch das auf trockenem Wege aus den Erzen unmittelbar dargestellte Zinkweiss ist meistens gelblich, weil die Zinkdämpfe noch Kadmium und Eisen enthalten, deren Oxyde das Zinkoxyd gelb färben, oder grau gefärbt durch Einmengung von Metall- oder Kohlentheilchen. Reines Zinkweiss wird am besten durch Verbrennung von reinem Zink erhalten, daher besonders aus dem bei der Destillation zuletzt übergehenden Zink, weil dieses frei von Kadmium ist, dessen Gegenwart nachtheilig ist wegen der gelben Farbe des Kadmiumoxyds. Da dieses Metall flüchtiger als Zink ist, so ist bei Anwendung von unreinem Zink besonders das zuerst erhaltene Product gefärbt, später bildet sich dann auch hier reineres Zinkweiss; man hat auch gesucht, das Kadmium in weisses Carbonat zu verwandeln, indem man der Luft beim Verbrennen etwas Kohlensäure beimengt. Wenn beim Verbrennen des Zinks nicht hinreichend Sauerstoff zugeführt wird, so ist das Product durch Beimengung von etwas metallischem Zink grau; durch Schlämmen kann das beigemengte Metall von Oxyd getrennt werden. Das Zinkweiss soll bei einem Gehalte von Metall oder Suboxyd in Berührung mit Leinöl und Licht sich gelblich oder grünlich färben.

Das reine Zinkweiss ist reines Zinkoxyd und hat alle Eigenschaften desselben (s. S. 935), es ist unlöslich in Wasser, nimmt aber davon auf, löst sich in Säuren und in alkalischen Flüssigkeiten. Die Farbe kommt in verschiedenen Sorten im Handel vor. Die grossartigste Fabrication desselben findet auf den Werken der Vielle-Montagne statt, und von hier kommen vier Sorten in den Handel: 1) Schneeweiss, dieses deckt so gut wie das sogenannte Schieferweiss (s. unter Bleiweiss 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 84), und soll dieses ersetzen; es bleibt weiss an der Luft. 2) Zinkweiss Nr. 1 dient statt des besten Bleiweisses. 3) Steingrau dient zum Grundiren, zum Anstreichen von Metall und Stein. 4) Graues Zinkoxyd, viel Metallstaub enthaltend, für geringeren Anstrich.

Das Zinkweiss soll zuweilen mit Kreide verfälscht vorkommen; man erkennt dies an dem Verhalten der Lösung in Säuren (wobei dann Kohlensäure sich entwickelt) nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak auf Zusatz von oxalsaurem oder kohlensaurem Ammoniak wo Kalksalz sich abscheiden würde. Uebrigens soll es zweckmässig sein, dem Zinkweiss etwa 25 Proc. fein gemahlenen Marmor oder an der Luft zerfallenen und gemahlenen reinen Kalk zuzumengen, indem die Farbe schnell trocknen und besonders hart werden soll.

Zuweilen ist dem Zinkweiss etwas Bleiweiss zugesetzt, um es stärker deckend zu machen; die Färbung dieses Gemenges durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium lässt eine solche Beimischung leicht erkennen. Man versetzt zuweilen das Zinkweiss mit Bleiweiss, damit es besser deckt, indem noch häufig behauptet wird, dass Zinkweiss allein nicht solche Deckkraft habe wie Bleiweiss. Dennoch hat der Verbrauch von Zinkweiss eine grosse Ausdehnung erhalten; das scheint doch für seine Verwendbarkeit zu sprechen. Eine gelbliche Färbung, die es zuweilen zeigt, lässt sich durch einen kleinen Zusatz von Ultramarin decken. Uebrigens werden dem Zinkweiss oft andere Farben zugesetzt, Eisenocker oder Chromgelb, grüne Farben u. s. w.

Das Zinkweiss wird hauptsächlich als Oelfarbe verwendet, es hat

hier den Vortheil vor dem Bleiweiss, dass es schon als feines lockeres Pulver gewonnen wird, daher das Anreiben mit Oel weder mühsam noch zeitraubend noch nachtheilig für die Arbeiter ist; man setzt dem gewöhnlichen Oelfirnis auch wohl etwas Dammarfirniss und Terpentinöl zu. Um die Zinkweissfarbe leichter trocknend zu machen, setzt man ihr wohl etwas Siccativ (s. d. Art Bd. VII, S. 845) zu; Sorel setzt dem Zinkoxyd $^1/_{150}$ Harzbleioxyd zu; Rochaz erhält eine glänzende schnell trocknende und harte Anstrichfarbe aus 20 Thln. Zinkweiss, 3 Thln. Burgunderharz, 1 Thl. Leinölfirniss und genügend Terpentinöl.

Mit wenig Oel giebt Zinkweiss einen brauchbaren Kitt, der auch für Dampfkessel angewandt wird. Mit Leimfarbe dient es zum Glasiren von Karten. Mit Permanentweiss (amorphen schwefelsaurem Baryt) und Wasserglas angemacht verwendet Kuhlmann es zum Anstrich. Mit Zinkchlorid giebt es basisches Zinkchlorid, welches zum Anstreichen, zum Kitten u. s. w. (s. S. 924) verwendet werden kann.

Fe.

Zinn, Jupiter, *Stannum*, *Étain*, *Tin*. Ein zu den Erzmetallen gehörendes metallisches Element. Symbol: Sn. Aequivalentgewicht 58 (oder 725, vergl. Atomgewichte Bd. II, 1, S. 514). Nach späteren Versuchen von Dumas[1]) ist es richtiger 59, auch Vlanderen[2]) fand es zu 59 (danach ist es O = 100 zu 737,5 was mit der früheren Atomzahl von Berzelius 735,3 oder 58,8 nahe übereinstimmt).

Es wird gewöhnlich angegeben, dass das Zinn schon zu Moses' Zeiten bekannt gewesen sei; die Phönizier sollen das Metall *Κασσίτερος* von den Cassiteriden geholt haben, welches Wort später allgemein als die Britannischen Inseln bezeichnend genommen wird. Es scheint dass *Κασσίτερος* so wie später *stannum* in den ältesten Zeiten nicht sowohl für Zinn als für manche Legirungen gebraucht ist; jedenfalls wurden Zinn und Blei für ähnliche Metalle gehalten und oft verwechselt; Plinius selbst gebraucht *stannum* nicht für Zinn, sondern nennt dieses *Plumbum album* s. *candidum*, gegenüber dem Blei oder *Plumbum nigrum*. Erst seit dem 4. Jahrhundert bezeichnet *stannum* unser jetziges Zinn (Kopp's Geschichte), welches Metall später von den Alchemisten Jupiter genannt ward und dessen Zeichen ♃ erhielt.

Zinn findet sich in bemerkbaren Mengen nicht sehr häufig. Metallisches Zinn fand Damour[3]) erst in neuester Zeit auf einem Goldgeschiebe von französischem Guyana, bis dahin hat man das Zinn nur vererzt gefunden, hauptsächlich als Zinnoxyd oder Zinnstein, aus welchem Erze durch Reduction mit Kohle leicht Zinn erhalten werden konnte, daher die Gewinnung des Metalls schon früher bekannt war. Das Zinn findet sich seltener als Zinnkies d. i. Zinnsulfid mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen. In geringer Menge findet sich das Zinn oft anderen Erzen beigemengt, so dem Braunstein aus Piemont, manchen Epidoten und manchen Meteorsteinen; geringe Spuren Zinn fand Berzelius im Saidschützer Mineralwasser, später ist es auch in vielen anderen Mineralwässern gefunden, in Rippoldsau, im Ragoczy und im Pandur in Kissingen und in vielen anderen.

Das Zinn wird im Grossen hüttenmännisch gewonnen, so nament-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LV, p. 154; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd CXIII, S. 20; Jahresber. 1859, S. 3. — [2]) Scheikund. Onderzoek II. Deel, 2. Stuck, Onderz. 180; Jahresber. 1858, S. 183. — [3]) Compt. rend. T. LII, p. 688.

lich in England, in Indien auf Banca und Malacca, in geringer Menge auch im Erzgebirge besonders in Altenberg (s. Zinn, Gewinnung).

Das Zinn kommt sehr rein im Handel vor (s. S. 971); das Banca- und Malacca-Zinn so wie das englische Kornzinn enthalten meistens nur Spuren Eisen; das gewöhnliche Zinn enthält auch wohl etwas Kupfer, Blei, Arsen, Antimon, Zink und Wismuth. Das Zinn wird durch Schmelzen bei unvollständigem Luftzutritt gereinigt, indem hier vorzugsweise die fremden Substanzen sich oxydiren. Zur Reinigung von unreinem Zinn, wie es besonders Wolfram haltend von Peru in den Handel kommt, wird es granulirt, und dann in Salzsäure gelöst, so dass noch etwas Zinn ungelöst bleibt, wobei auch das Wolfram als schwarzes Pulver zurückbleibt. Die klare Zinnchloridlösung wird dann mit frischen Mengen Zinn digerirt, um alles Arsen und Antimon abzuscheiden; etwas Schwefelsäure fällt darnach das Blei; aus der ganz reinen Lösung fällt Zink endlich schwammiges Zinn, welches abgewaschen und geschmolzen wird (Philipps [1]).

Ob es vortheilhaft sein kann, das Zinn auf diesem Wege zu reinigen, hängt natürlich von Umständen ab.

Ganz reines Zinn wird aus reinem Zinnoxyd (aus Banca-Malacca- oder engl. Kornzinn dargestellt durch Erhitzen mit Salpetersäure und Auswaschen) durch Reduction mit Zuckerkohle erhalten. Oder man fällt aus reinem Zinnchlorür Zinnoxydul und reducirt dieses. Beim vorsichtigen Erkalten von geschmolzenem Zinn erhält man das Metall in Krystallen; hierauf beruht die Bildung des sogenannten Moiré metallique auf verzinntem Eisenblech (s. Bd. V, S. 354). Frankenheim [2]) nimmt an, dass die Krystalle des Zinns dem regulären System angehören. Nach Hiller erhält man grössere Zinnkrystalle, wenn man Zinnchlorürlösung mit Wasser und etwas Salzsäure überschichtet und eine Zinnstange hineinstellt. Mather erhielt aus Zinnchlorürlösung in welche er eine Zinnstange brachte das Metall in vierseitigen Nadeln; Miller erhielt durch Elektrolyse von Zinnchlorürlösung das Metall in vierseitigen Prismen. Das Metall ist danach dimorph. Es ist fast silberweiss, weicher als Gold etwas härter als Blei. Eine Zinnstange zeigt beim Biegen ein eigenthümliches Geräusch, welches von dem Uebereinanderschieben der Krystalle, aus welchen das gegossene Zinn besteht, herrührt; man bezeichnet es als „Geschrei des Zinns“, wiederholt man das Hin- und Herbiegen des Zinns rasch, so erwärmt sich die Stelle bedeutend. Sein specif. Gewicht ist gleich 7,29; es wird durch Walzen nicht merkbar dichter; das specifische Gewicht der Krystalle fand Miller zu 7,177; nach Deville war langsam erkaltetes Zinn = 7,373; durch Eingiessen in Wasser rasch abgekühltes = 7,239. In grösseren Stücken giebt das Zinn beim Anschlagen einen klingenden Ton. Seine cubische Ausdehnung ist für 1°C. (zwischen 9° und 72°C.) = 0,000070 (Kopp). Es lässt sich auswalzen und zu dünnen Blättchen (Zinnfolie s. S. 971 u. 988) ausschlagen; die Dehnbarkeit des Zinns bei gewöhnlicher Temperatur hängt davon ab, dass es nicht zu stark erhitzt wird, stark erhitztes Zinn ist weniger dehnbar; ausserdem ist die Dehnbarkeit verschieden bei verschiedener Temperatur; bei 100°C. lässt es sich auswalzen und zu Draht ausziehen, der ge-

[1]) Revue univers. des mines et des arts Mars 1860, p. 84; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 155; Chem. Centralbl. 1860, S. 512. — [2]) Pogg. Annal. Bd. XL, S. 456.

ringe Festigkeit hat, aber unelastisch und biegsam ist; bei 200° C. lässt das Zinn sich pulvern, und ist so spröde, dass es beim Schlagen oder Fallen zerbricht.

Das Zinn schmilzt bei 228° C. (Crigthon und Rudberg), bei 230° C. (Kuppfer), bei 232,7° C. (Person); die specifische Wärme ist im festen Zustande 0,0562, flüssig 0,0637; die latente Schmelzwärme zwischen 250° und 350° C. = 14,252 (Person); es siedet in der Weissglühhitze. Das Zinn zeigt ein geringes Wärmeleitungsvermögen (422 das des Silbers = 1000 gesetzt nach Calvert); es nimmt eine schöne Politur an, und strahlt dann sehr wenig Wärme aus; daher langsames Abkühlen von heissen Flüssigkeiten in solchen Gefässen (Anwendung zu Kannen für Caffee, Thee u. s. w.).

Das Zinn oxydirt sich bei gewöhnlicher Temperatur selbst an feuchter Luft und in Wasser sehr wenig, und behält daher lange Zeit seinen Metallglanz; man verzinnt daher Eisen, welches der Luft ausgesetzt werden soll, um sein Rosten zu verhüten. Wird Zinn an der Luft geschmolzen, so überzieht es sich mit einer grauen Haut von Suboxyd, stärker erhitzt bildet sich weisse Zinnasche; bei Weissglühhitze verbrennt das Metall mit leuchtender Flamme.

Erhitzt man Zinn in der inneren Löthrohrflamme, und wirft das glühende Metall auf einen Bogen Papier mit aufgebogenem Rande, so springt es auf dem Papier umher, und hinterlässt schwarze (Zinnoxydul) oder braune (Zinnoxydul und Zinnoxyd) Spuren.

Das Metall oxydirt sich unter Wasser oder Kochsalzlösung an der Luft ohne dass sich aber Oxyd löst. Es zersetzt das Wasser erst bei Glühhitze; verdünnte Schwefelsäure löst es kaum, concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erhitzen unter Entwickelung von schwefliger Säure; verdünnte Salpetersäure löst Zinn ohne Gasentwickelung unter Bildung von Zinnoxydulsalz und Ammoniaksalz; mässig concentrirte Salpetersäure oxydirt es unter lebhaften Erhitzen zu Zinnoxyd; ganz concentrirte Salpetersäure wirkt sehr wenig darauf ein. Salzsäure löst Zinn langsam unter Wasserstoffentwickelung, rascher bei Berührung des Zinns mit Kupfer, Silber oder Platin; daher löst sich Zinn z. B. rasch in einem kupfernen Kessel. In Chlorgas verbrennt das Zinn zu Chlorid; dieselbe Verbindung bildet sich beim Auflösen des Metalls in Königswasser.

Zinn verbindet sich mit Selen (s. Zinnseleniet), es schmilzt mit Tellur zusammen; es bildet mit Silicium eine ductile Verbindung (Berzelius). Auch die wässerigen Alkalien lösen Zinn unter Oxydation und Entwickelung von Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff wirkt nicht auf Zinn ein, das Metall läuft daher nicht an der Luft an wie Silber.

Wässerige organische Säuren wirken langsam auf Zinn ein, die dabei entstehenden Verbindungen sind nicht merkbar giftig, daher die Anwendung von Zinngefässen zur Bereitung besonders von sauren Speisen.

Das Zinn findet vielfache Verwendung zu Gefässen u. dgl. wegen seiner geringeren Veränderlichkeit an der Luft, und da die Salze nicht giftig sind wie z. B. Zink- Kupfer- oder Bleisalze und nicht gefärbt wie z. B. Eisen- oder Kupfersalze. Da zinnerne Gefässe wegen der Weichheit des Zinns sehr dick und daher schwer sein müssen, um nicht durch Stösse u. dgl. zu leiden, so überzieht man oft andere Metalle mit Zinn (Verzinnen von Kupfer und Eisen). Häufig wird hierbei wie zu Geräthen statt des reinen Zinns eine Zinnbleilegirung (s. unter Zinn-

legirungen) verarbeitet, weil sie wohlfeiler, härter und leichter schmelzbar ist; solche Legirungen dienen auch als Metallloth (s. unter Löthen Bd. IV, S. 936); die Legirungen mit Kupfer zeichnen sich durch grosse Härte und Zähigkeit aus, besonders das Kanonengut und die Glockenspeise. Dünn ausgewalztes Zinn ist das sogenannte Stanniol oder die Zinnfolie (über Darstellung s. unter Zinn Gewinnung S. 988), sie dient namentlich zum Belegen von Spiegeln, zum Einpacken von Seife, Chocolade, auch von Schnupftabak. Die Zinnfolie besonders die zum Spiegelbelegen verwendete ist häufig nicht reines Zinn, wie nachstehende Analysen zeigen von Spiegelfolie (1, 2 und 4) und von Stanniol (4) wie es zum Verpacken u. dgl. verwendet wird [1]).

	1.	2.	3.	4.
Zinn . . .	97,60	97,81	98,47	96,21
Kupfer . .	2,16	1,23	0,38	0,95
Blei . . .	0,04	0,76	0,84	2,41
Eisen . . .	0,11	0,10	0,12	0,09
Wismuth .	Spur	—	—	—
Nickel . .	—	—	—	0,29

Baldock [2]) fand verschiedene Zinnfolien sehr bleihaltig, oder richtiger aus bleireicher Legirung bestehend: 1) gewöhnliche Zinnfolie, 2) getriebene Zinnfolie, 3) zum Einpacken von Thee benutzte Zinnfolie, 4) sogenannte reine Zinnfolie, 5) Zinnfolie zu Kapseln.

	1.	2.	3.	4.	5.
Zinn . . .	13,1	23,4	11,3	65,6	15,4
Blei . . .	86,9	76,6	88,6	34,4	84,5

Das eigentliche Stanniol ist fast reines Zinn.

Das reinste Zinn des Handels ist das Banca- und Malaccazinn; Mulder fand in 20 Sorten Bancazinn weniger als $^1/_{1000}$ fremder Metalle (Eisen, Kupfer, Blei) im Durchschnitt 99,961 Zinn, 0,006 Kupfer, 0,014 Blei, 0,019 Eisen; auch das englische Körnerzinn ist fast ganz rein, und enthält meistens nur Spuren Eisen (0,1 bis 0,2 Proc., zuweilen aber auch Kupfer bis zu 1 Proc.); unreiner ist das deutsche und böhmische Zinn und das peruanische Zinn. Kersten untersuchte das Abgangszinn vom Altenberger Zwittergestein (1), so wie das peruanische Zinn (2); Salzsäure löst aus dem ersten Zinn nur Eisen und Spuren Mangan, während Wismuth, Kupfer, Wolfram, Arsen und Antimon zurückblieb; aus dem peruanischen Zinn löste die Säure Zinn, Blei, Eisen, während Antimon, Kupfer, Arsen (auch Wolfram s. S. 969) zurückblieb; die quantitative Analyse ergab in 100 Thln.:

	1.	2.
Zinn	97,83	93,50
Eisen	0,11	0,07
Blei	—	2,76
In Salzsäure unlösliche Thle.	1,90 [3])	3,76 [4])

Beim Auflösen von Zinn in Salzsäure bleiben die meisten fremden Metalle als schwarzes metallisches Pulver ungelöst zurück (s. oben), nur geht hierbei etwas Arsen als Arsenwasserstoff fort. Zur Untersu-

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLV, S. 124; Chem. Centralbl. 1860, S. 202. — [2]) Chem. News Fevr. 1862; Chem. Centralbl. 1862, S. 32. — [3]) Wismuth Kupfer Wolfram Antimon und Spuren Arsen. — [4]) Antimon mit Spur Kupfer und Arsen.

chung von Zinn behandelt man das zerkleinerte Metall mit ziemlich starker Salpetersäure, dampft nach Beendigung der Einwirkung bis fast zur Trockne ab, und kocht den Rückstand mit Wasser; es bleibt Metazinnsäure vielleicht etwas Wismuthoxyd (löslich in verdünnter Salpetersäure), Antimonoxyd (löslich in Weinsteinsäure), arsenige Säure und Wolframsäure zurück; Kupfer, Blei, Eisen, Molybdän lösen sich auf; Arsen lässt sich vom Zinnoxyd trennen durch Erhitzen in Schwefelwasserstoffgas, und wird im Zinnmetall beim Erhitzen mit Soda vor dem Löthrohr durch den Knoblauchgeruch erkannt (Scheidung dieser Metalle s. unter Zinn, Erkennung und Bestimmung). Millon und Morin[1]) übergiessen bei Untersuchung von fast reinem Zinn 1,5 Grm. mit etwa 60 bis 80 C. C. rauchender Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur; nach 24 Stunden etwa ist Zinn Blei Eisen und Zink gelöst, Kupfer Antimon Wismuth und Wolfram bleiben ungelöst; war nicht mehr als 1 Proc. Arsen vorhanden, so entwickelt es sich vollständig als Arsenwasserstoff, welcher durch Einleiten in Goldchlorid zersetzt, und in der Lösung erkannt wird. *Fe.*

Zinn, Erkennung und Bestimmung. Das metallische Zinn ist ausgezeichnet durch Farbe, Weichheit und Dehnbarkeit; es löst sich langsam in Salzsäure, langsam in verdünnter Schwefelsäure; es löst sich auch in verdünnter Salpetersäure unter Bildung von Zinnoxydulsalz wobei aber durch Einwirkung des Wasserstoffs in Status nascens auf die Salpetersäure immer auch etwas Ammoniaksalz entsteht. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es besonders in der Hitze in Metazinnsäurehydrat, welches in Wasser wie in starker Salzsäure in Weinsäure und weinsaurem Salz unlöslich ist (Unterschied von Antimon). Zinn löst sich in Königswasser wie in Salpetersäure bei Zusatz von Chlormetallen; hierbei entsteht Zinnchlorid zugleich bei Mangel an Salpetersäure Zinnchlorür; bei viel überschüssiger Salpetersäure kann auch Metazinnsäure entstehen. 9 Aeq. Salpetersäure von 1,16 specif. Gewicht mit 1 Aeq. Chlorammonium lösen 6 Aeq. Zinn unter Entwickelung von Stickoxydul zu einer braunen Lösung, welche Zinnoxydul enthält. Statt Chlorammonium kann man Salzsäure nehmen; es bildet sich dann beim Lösen von Zinn Chlorammonium. Bei Anwendung grösserer Mengen Salzsäure kann stärkere Salpetersäure genommen werden; gleiche Theile Salpetersäure von 1,39 und Salzsäure von 1,16 specif. Gewicht lösen Zinn in reichlicher Menge, wobei eine der Melasse an Farbe und Consistenz ähnliche Flüssigkeit von 2,24 specif. Gewicht entsteht, welche 24 Aeq. Zinn auf 3 Aeq. Salpetersäure 6 Aeq. Salzsäure und 2 Aeq. Chlorammonium enthält. Diese Lösungen enthalten wahrscheinlich basische Zinnoxydulsalze; sie halten sich bei nicht zu hoher Temperatur unverändert, und lassen sich mit Wasser mischen; beim freiwilligen Verdunsten geben sie eine durchscheinende amorphe in Wasser leicht lösliche Masse; schwache Säuren verändern die Farbe nicht, kohlensaure Alkalien fällen ein gelbes Oxyd von Zinn, das nicht näher untersucht ist (Ordway[2]).

Die Verbindungen des Zinns enthalten das Zinn hauptsächlich als

[1]) Journ. de pharm. [3.] T. XLII, p. 449; Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 1863, S. 440. — [2]) Sillim. Amer. Journ. [2.] Vol. XXIII, p. 220; Jahresber. 1857, S. 222.

Zinnoxydul oder als Zinnoxyd, oder in den diesen Oxyden proportionalen Verbindungen.

Die Zinnoxydulsalze sind theils in Wasser löslish, theils lösen sie sich in Säuren, besonders in Salzsäure. Sie zeichnen sich durch das Verhalten gegen fixe kaustische Alkalien aus, welche in der Kälte weisses Zinnoxydulhydrat fällen, das sich in überschüssigem Kali oder Natron löst; beim Kochen mit nicht hinreichendem Alkali verwandelt sich das weisse Zinnoxydulhydrat in schwarzes wasserfreies Oxydul; Ammoniak und kohlensaure Alkalien lösen das gefällte Zinnoxydulhydrat nicht. Oxalsaures Zinnoxydul ist unauflöslich in Wasser, löslich in überschüssigem Alkali; Cyanzinn ist unlöslich in Cyankalium. Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen aus sauren und neutralen Lösungen schwarzbraunes Zinnsulfuret, welches in reinem Einfach-Schwefelammonium sich nicht merkbar löst, in Ammoniumpolysulfuret aber löslich ist.

Die Zinnoxydulsalze zeichnen sich besonders dadurch aus, dass sie reducirend wirken; aus Silber- Gold- und Quecksilbersalzen scheiden sie die Metalle ab; Kupferoxydsalz und Eisenoxydsalz reduciren sie zu Oxydul, Chromsäure zu Chromoxyd; ebenso reduciren sie die höheren Oxyde von Wolfram Molybdän u. s. w. zu niedrigen Oxyden; durch starke Salpetersäure wird aus dem Zinnoxydulsalze dagegen Metazinnsäurehydrat (s. unten) erhalten.

Das höhere Oxyd des Zinns die Zinnsäure zeichnet sich im wasserfreien Zustande durch ihre Unlöslichkeit in Säuren auch in Königswasser aus; sie wird auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali nicht löslich, sondern nur durch Schmelzen mit kaustischem Kali. Schmelzendes saures schwefelsaures Kali löst wohl Zinnoxyd, bei Zusatz von Wasser scheidet es sich aber wieder vollständig ab.

Die beiden Zinnoxydhydrate sind ausgezeichnet durch ihre verschiedenen Eigenschaften (s. S. 1038 u. 1040). Das gewöhnliche Zinnsäurehydrat ist eine amorphe gummiähnliche in den Säuren Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure und in wässerigen Alkalien lösliche Masse. Beim Lösen von Zinnsäurehydrat in Salzsäure bildet sich Zinnchlorid, welches sich von den Zinnoxydulsalzen wesentlich unterscheidet. Kaustisches Kali fällt weisses Zinnoxydhydrat, welches in etwas mehr Kalilauge sich löst, bei grösserem Ueberschuss von Kali sich aber wieder abscheidet. Auch Ammoniak fällt Zinnsäurehydrat, das sich in reinem Wasser bei Zusatz von Ammoniak etwas löst, bei Zusatz von Chlorammonium sich wieder abscheidet. Weinsäure verhindert die Fällung dieses Oxyds durch Ammoniak. Kohlensaures Kali fällt auch Zinnsäurehydrat, das sich in überschüssigem Fällungsmittel löst; kohlensaures Natron zeigt sich hier verschieden, indem es auch im Ueberschuss den Niederschlag nicht wieder löst.

Die Lösung des Zinnoxyds in Salzsäure wirkt nicht reducirend; sie giebt mit überschüssigem salpetersauren Silber versetzt einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak vollständig löst. Schwefelwasserstoff fällt gelbes Zinnsulfid, welches sich in Schwefelammonium leicht löst. Galläpfelaufguss fällt die Zinnchloridlösung nicht, auch nicht nach Zusatz von etwas Salzsäure.

Die gewöhnliche Zinnsäure geht durch Behandlung mit starker Salpetersäure leicht in Metazinnsäurehydrat über $_bSnO_2 \cdot {}_xHO$ welches sich durch die Unlöslichkeit in Säuren besonders in Salpetersäure und con-

centrirter Salzsäure auszeichnet. Die Verbindung der Metazinnsäure mit Salzsäure löst sich nicht in Säuren, wohl in reinem Wasser. Die wässerige Lösung verhält sich wie Chlorwasserstoff-Metazinnsäure (s. S. 1041). Sie wird durch verdünnte Schwefelsäure wie durch Salpetersäure und starke Salzsäure gefällt; Kali fällt aus der Lösung Metazinnsäurehydrat, welches sich in überschüssigem Kali löst; diese Lösung wird durch überschüssiges Alkali gefällt, ebenso durch Alkalimetallchloride auch durch Salmiak und durch schwefelsaures Kali. Die alkalische Lösung der Metazinnsäure gesteht beim Erhitzen zu einer durchsichtigen Gallerte.

Ammoniak fällt Metazinnsäurehydrat aus seiner Lösung in ganz verdünnter Säure, überschüssige concentrirte Schwefelsäure löst den Niederschlag nicht wieder, auch nicht Weinsäure; Ammoniak fällt dieses Oxyd daher auch bei Gegenwart von Weinsäure. Kohlensaure Alkalien fällen die salzsaure Lösung; der Niederschlag ist im überschüssigen Fällungsmittel nicht löslich. Salpetersaures Silber giebt einen weissen Niederschlag, der sich in Ammoniak nur theilweise löst unter Zurücklassung von Metazinnsäurehydrat.

Galläpfeltinctur giebt in der salzsauren Metazinnsäure nach einiger Zeit einen gelblichweissen Niederschlag.

Zinnchlorür giebt mit der Lösung der Metazinnsäure einen gelblichen Niederschlag von metazinnsaurem Zinnoxydul (s. S. 1044).

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium verhalten sich gegen die Metazinnsäure wie gegen die gewöhnliche Zinnsäure.

Um gewöhnliches Zinnsäurehydrat und Metazinnsäure neben einander zu erkennen, bedient sich Löwenthal besonders der Zersetzung von Ferrocyankalium, indem 1 Aeq. a-Zinnsäure 1 Aeq. Ferrocyankalium vollständig ausfällt, während Metazinnsäure nicht zersetzend auf das Salz wirkt (s. S. 1040).

Die Verbindungen der beiden Zinnsäuren mit Basen scheiden beim Zersetzen mit Säure die darin enthaltene Modification der Zinnsäure unverändert ab, welche sich dann leicht an ihrem Verhalten besonders gegen Salzsäure erkennen lässt.

Die Metazinnsäure giebt beim Schmelzen mit hinreichend kaustischem Alkali zinnsaures Salz, aus welchem Säuren dann gewöhnliche Zinnsäure abscheiden.

Die quantitative Bestimmung von Zinn. Sehr häufig wird das Zinn als Zinnoxyd SnO_2 getrennt und gewogen.

Häufig ist das Zinn in Metalllegirungen zu bestimmen; es wird hier die möglichst zerkleinerte Legirung mit mässig concentrirter Salpetersäure (von etwa 1,3 specif. Gewicht) in einem geräumigen Kolben übergossen; sobald die anfangs sehr heftige Einwirkung nachgelassen hat, wird die Masse erhitzt, bis sie rein weiss ist und sich keine salpetrige Dämpfe mehr entwickeln; erst dann ist man sicher, dass kein metallisches Zinn oder Zinnoxydul mehr vorhanden ist; die Masse wird darauf in einer Porcellanschale im Wasserbade zur Trockne verdampft, nach Zusatz von Wasser filtrirt und ausgewaschen, bis das Waschwasser Lackmus kaum noch röthtet; nach dem Trocknen wird das Oxyd am besten in einem Porcellantiegel bei heller Rothglühhitze erhitzt und dann gewogen. Die vollständige Austreibung des Hydratwassers erfordert eine helle Rothglühhitze. Das Glühen des Oxyds

kann auch in einem Platintiegel vorgenommen werden; es muss dann aber hinreichend Luftzutritt stattfinden.

Aus Zinnoxydul- und Zinnoxydverbindungen, welche keine fixen Bestandtheile enthalten, kann, wenn keine Salzsäure vorhanden ist, das Zinn auch als Zinnoxyd bestimmt werden, indem man die trockenen Verbindungen mit etwas starker Salpetersäure erhitzt, und zuletzt stark glüht; ist Schwefelsäure zugegen, so wird wie beim Glühen von sauren schwefelsauren Alkalien zur leichteren Abscheidung der Schwefelsäure etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt.

Wenn Zinn in Lösung neben Chlorwasserstoff vorhanden ist, so kann das Oxyd durch Abdampfen mit Salpetersäure nicht vollständig abgeschieden werden, weil hierbei sich unter allen Umständen auch aus verdünnten Lösungen Chlorzinn verflüchtigt. Aus solchen Lösungen kann das Zinn als Zinnoxyd gefällt werden. Enthält die Lösung das Zinn als Oxydul, so wird dieses durch Einwirken von Chlor oder chlorsaurem Kali zuerst in Zinnchlorid verwandelt. Diese Lösung wird nun mit Schwefelsäure versetzt, um Zinnoxyd zu fällen. Wenn die Lösung gewöhnliche Zinnsäure $_aSnO_2$ (oder das entsprechende Chlorid) enthält, so muss sie stark verdünnt werden, wird aber dann vollständig gefällt, nur muss sie wenn sie freie Säure enthält 12 bis 24 Stunden stehen, bis die Flüssigkeit über dem Niederschlag vollkommen klar ist. Gelöste Metazinnsäure wird schon aus weniger verdünnten Lösungen durch Schwefelsäure gefällt. Das Zinnoxyd wird nach dem Absetzen abfiltrirt, vollständig ausgewaschen und dann geglüht unter Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak. Es ist gut die Waschwässer mit Schwefelwasserstoff auf etwaigen Zinngehalt zu prüfen, um sich zu überzeugen, dass alles Zinn gefällt ist.

Das Zinnoxyd kann aus seinen Lösungen auch durch Ammoniak vollständig gefällt werden; beim Auswaschen muss dann dem Wasser etwas Chlorammonium zugesetzt werden, um die Lösung von Zinnoxydhydrat zu verhindern. Wenn das ausgewaschene und getrocknete Zinnoxyd geglüht wird, so findet, weil etwas Chlorammonium zugegen ist, durch die Bildung von Zinnchlorid ein kleiner Verlust von Zinn statt.

Nach Löwenthal[1]) wird das gelöste Zinnchlorid (Zinnchlorür wird zuerst in Zinnchlorid verwandelt), wenn überschüssige Säure vorhanden ist, zuerst mit Ammoniak bis zum anfangenden bleibenden Niederschlag versetzt, worauf einige Tropfen Salzsäure zugefügt werden, bis die Lösung wieder vollkommen klar ist. Zu dieser Flüssigkeit setzt man dann eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Ammoniak oder schwefelsaurem Natron und erhitzt einige Zeit bis alles Zinnoxydhydrat gefällt ist; man lässt dann stehen; ist das Zinn vollständig gefällt, so werden einige Tropfen der klaren Flüssigkeit in einer erwärmten Lösung von Ammoniumnitrat oder Natronsulfat gebracht, kein Zinnoxyd mehr abscheiden; man süsst dann das Zinnoxyd nach dem Absetzen einige Male durch Decantiren aus, bringt alles auf ein Filter, und wäscht aus. Nach dem Trocknen wird geglüht.

Das Zinn lässt sich häufig aus seinen Auflösungen am einfachsten als Schwefelzinn fällen; die verdünnte schwachsaure Lösung von Zinnoxydul oder Zinnoxyd wird mit Schwefelwasserstoffgas ausgefällt; ist der Niederschlag braunes Zinnsulfuret, so lässt man die Flüssigkeit $1/2$

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 366.

Stunde an einem mässig warmen Ort stehen, und filtrirt dann; ist der Niederschlag Zinnsulfid, so lässt man die Flüssigkeit leicht bedeckt an einem warmen Ort so lange stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, und filtrirt dann.

Da Zinnsulfid leicht trübe durchs Filter geht, so wäscht man zuerst mit einer concentrirten Kochsalzlösung aus, um dieses zu entfernen zuletzt mit essigsaurem Ammoniak; wenn das letztere Salz im Filtrat nicht nachtheilig wirkt, kann der Niederschlag auch nur mit diesem Salz ausgewaschen werden (Bunsen[1]). Das nicht ganz trockene Schwefelzinn wird mit dem Filter in einem Porcellantiegel sehr langsam beim Luftzutritt erhitzt, so lange sich der Geruch nach schwefliger Säure zeigt; dann wird stärker und zuletzt mit Zusatz von etwas kohlensaurem Ammoniak (um etwaige Schwefelsäure zu entfernen) sehr stark erhitzt, wo Zinnoxyd zurückbleibt. Wird Zinnsulfid sogleich sehr stark erhitzt, so entweicht ein wenig Sulfid in Dampfform (H. Rose).

Das gelbe Zinnsulfid kann wenn es rein besonders frei von Zinnsulfuret oder von freiem Schwefel ist auch auf einem getrockneten Filter gewogen werden; es ist aber einfacher es durch Erhitzen an der Luft in Zinnoxyd zu verwandeln.

Das nach der einen oder andern Weise erhaltene Zinnoxyd kann man auf seine Reinheit untersuchen, indem man 1 Thl. desselben feinzerrieben mit 3 Thln. kohlensaurem Natron und 3 Thln. Schwefel in einem Porcellantiegel schmilzt, und nach dem Erkalten bei Abschluss der Luft die geschmolzene Masse im Wasser löst; das Zinnsulfid löst sich hier vollständig, Eisen und andere Metalle bleiben als Schwefelmetalle zurück (Rose).

Zur volumetrischen Bestimmung von Zinn kann Zinnchlorür durch titrirte Oxydationsmittel in Zinnchlorid übergeführt werden; 1 Aeq. Zinnoxydul SnO giebt durch Aufnahme von 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Oxyd SnO_2; 1 Aeq. Sauerstoff (8 Grm.) entsprechen daher 1 Aeq. (59 Grm.) Zinn; vielfache Versuche haben gezeigt, dass hierbei die grössere oder geringere Verdünnung des Zinnchlorürs, die grössere oder geringere Menge Säure, und die Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs einen wesentlichen Einfluss auf die Menge des nöthigen Oxydationsmittels sind. Nach Löwenthal[2]) ist nur der im Wasser gelöste Sauerstoff die Ursache der Ungenauigkeit, indem das Zinnoxydul diesen Sauerstoff aufnimmt aber erst sobald auch nur eine geringe Menge Chamäleon oder saures chromsaures Kali zugesetzt ist, und zwar um so schneller je mehr Zinn und je weniger freie Säure die Lösung enthält. Penny[3]) und später Streng[4]) hatten zum Titriren von Zinn gelöstes saures chromsaures Kali angewendet, Schlagdenhauffen[5]) nimmt Chamäleonlösung. Streng verfährt in der Weise, dass die saure Lösung von Zinnchlorür mit etwas Jodkaliumkleister gemischt und dann titrirtes saures chromsaures Kali zugesetzt wird, bis die blaue Färbung durch Bildung von Jodstärkmehl eintritt; die Reaction geht hier nach der Gleichung vor sich $= 3\,SnO + Cr_2O_6 = 3\,SnO_2 + Cr_2O_3$. — 1 Aeq.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 13. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 484. — [3]) Chem. Soc. Quart. Journ. Vol. IV, p. 239; Vol. VII, p. 50; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 208; Jahresber. 1851, S. 633; 1854, S. 231. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 411; Poggend. Annal. Bd. XCII, S. 57; Jahresber. 1854 S. 716. — [5]) Journ. de pharm. [3.] T. XXXI, p. 96.

Zinn (59) entspricht daher $^1/_3$ Aeq. saurem chromsauren Kali; Streng und Penny fanden, dass auf 100 Zinn 83,2 chromsaures Kali gebraucht werden, der Rechnung nach sollen (Sn = 59) 83,4 oder (Sn = 58) 84,8 gebraucht werden. Nach Kessler[1]) und nach Casselmann[2]) fällt auch diese Titrirung meistens ungenau aus, wegen der oben angeführten Gründe. Nach Mulder soll die Chromsäurelösung empirisch gegen reines Zinn titrirt und immer unter möglichst gleichen Umständen verfahren werden. Löwenthal[3]) zeigte, dass das Zinnchlorür sich in saurer Lösung genauer nach Zusatz von etwas Eisenchlorid oder Kupferchlorid titriren lässt. Strohmeyer[4]) oxydirt das metallische Zinn oder Zinnchlorür durch Auflösen in überschüssigem Eisenchlorid; hierbei bildet sich Eisenchlorür: $Sn + 2 Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 4 FeCl$; oder

$$SnCl + Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 2 FeCl.$$

Es wird dann durch Titriren das gebildete Eisenoxydul mit Chamäleonlösung, welches gegen freies Sauerstoffgas weniger empfindlich ist als Zinnoxydul, bestimmt, und darnach die Menge des Zinns berechnet; im ersten Falle entsprechen 4 Aeq. Eisen (112 Grm.) oder 2 Aeq. zuzufügenden Sauerstoffs (16 Grm.) 1 Aeq. Zinn (59 Grm.); im letzten Falle entsprechen 2 Aeq. Eisen oder 1 Aeq. Sauerstoff 1 Aeq. Zinn (59 Grm.) oder 1 Aeq. Zinnchlorür (94,5 Grm.). Um metallisches Zinn zu bestimmen, wird es in Eisenchlorid mit Zusatz von wenig Salzsäure in gelinder Wärme gelöst; man titrirt dann mit Chamäleonlösung; um den Verbrauch genau zu bestimmen macht man einen Gegenversuch mit der gleichen Menge Wasser, welche mit Eisenchlorid ähnlich gefärbt ist; die hierbei verbrauchte Chamäleonlösung wird von der beim Titriren der Zinnlösung verbrauchten Menge abgezogen. Ist das Zinn schon als Oxydul oder Chlorür in Lösung, so verfährt man in gleicher Weise, nur entspricht 1 Aeq. Zinnchlorür hier 2 Aeq. Eisen (s. oben). Wenn das Zinn schon als Oxyd oder Chlorid in Lösung ist, so wird es zuerst durch Zinkblech gefällt, und nach dem Abwaschen in Salzsäure oder Eisenchlorid gelöst, um dann in der angegebenen Weise bestimmt zu werden. Ist das Zinn als Zinnsulfid aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, so wird es zur volumetrischen Bestimmung ebenfalls in gelinder Wärme in Eisenchlorid gelöst, wobei sich Schwefel abscheidet: $SnS_2 + 2 Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 4 FeCl + 2 S$. Danach entsprechen 4 Aeq. Eisen hier 1 Aeq. Zinn.

War das Zinnsulfid aus einem alkalischen Sulfostannat durch Zusatz von Säure gefällt, so ist es nach Kühn nicht reines Zinnsulfid sondern ein Sulfhydrat; die Zersetzung mit Eisenchlorid ist dann: $SnS_2 . HS + 3 Fe_2Cl_3 = SnCl_2 + 6 FeCl + HCl + 3 S$. Es entsprechen hier also 6 Aeq. Eisen 1 Aeq. Zinn.

Scheurer-Kestner[5]) fällt, weil Zinnoxydul sich weniger leicht oxydirt, die Lösung des Zinnchlorürs mit kohlensaurem Natron und fügt dann überschüssige Chamäleonlösung hinzu. Es wird nun eine bekannte Menge von gelöstem mit Schwefelsäure angesäuertem Eisenoxydulsalz der Zinnlösung bis zur Entfärbung zugesetzt, worauf durch Chamäleon-

[1]) Poggend. Annal. Bd. XCVI, S. 332; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 186. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 129. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 484; Bd. LXXVIII, S. 384. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVII, S. 261; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXIII, S. 147. — [5]) Compt. rend. T. LII p. 531; Chem. Centralbl. 1861, S. 751; Jahresber. 1861, S. 857.

lösung das noch vorhandene und daraus also auch das schon vorher weiter oxydirte Eisenoxydul bestimmt wird. Wenn nun von dem ganzen Quantum der Chamäleonlösung die für das zuletzt noch vorhandene Eisenoxydul verwandte Menge abgezogen wird, so ergiebt sich die Menge des zum Oxydiren des Zinnchlorürs verwandten Volums Chamäleonlösung.

Das Zinnchlorür kann auch durch überschüssiges salpetersaures Kupferoxyd oxydirt werden: $SnO + 2CuO = SnO_2 + Cu_2O$. Das gebildete Kupferoxydul wird dann mit übermangansaurem Kali titrirt; 1 Aeq. Sauerstoff entspricht 1 Aeq. Zinn.

Diese letzteren Methoden bieten wohl keinerlei Vorzüge vor dem Verfahren von Strohmeyer.

Lenssen[1]) titrirt das Zinnchlorid mit Jod in alkalischer Lösung. Das Zinn oder Zinnoxydulsalz wird zu dem Ende mit Salzsäure im Kohlensäurestrom gelöst und dann Seignettesalz und doppelt-kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzugesetzt; nachdem die Lösung mit Stärkekleister gemischt ist, wird von reiner titrirten Lösung von Jod in Jodkalium (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 918) zugefügt, bis bleibende Bläuung eintritt: $Sn\text{Ɇl} + \text{Ɉ} = Sn\text{Ɇl}\text{Ɉ}$; 1 Aeq. Jod (127) entspricht 1 Aeq. Zinn (59 Grm.).

Um Zinnoxydul und Zinnoxyd nebeneinander zu bestimmen, wird, nachdem in einem besondern Theil der Lösung der ganze Zinngehalt bestimmt ist, in einem zweiten das Zinnchlorür durch Quecksilberchlorid zersetzt, es scheidet sich Quecksilberchlorür ab, welches auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen und Trocknen gewogen wird. Die Zersetzung ist hier folgende: $Sn\text{Ɇl} + 2Hg\text{Ɇl} = Sn\text{Ɇl}_2 + Hg_2\text{Ɇl}$. 1 Aeq. Quecksilberchlorür (135,5 Grm.) entspricht daher 1 Aeq. Zinn (59 Grm.) oder 1 Aeq. Zinnchlorür (94,5 Grm.). Nach neueren Versuchen sind diese Resultate nicht genau.

Berzelius bringt in eine bestimmte Menge der Zinnlösung in einer ganz gefüllten Flasche ein gewogenes Stück reines Zinn, und lässt es damit bei vollständigem Luftabschluss in Berührung, und bestimmt dann durch die Quantität des gelösten Zinns die Quantität des Zinnoxyds oder Zinnchlorids, denn $Sn + Sn\text{Ɇl}_2 = 2Sn\text{Ɇl}$; 1 Aeq. gelöstes Zinn (59 Grm.) entspricht daher 1 Aeq. Zinnoxyd (75) oder 1 Aeq. Zinnchlorid (130). In einer zweiten Portion der Lösung muss dann alles Zinn bestimmt werden. Die Flüssigkeit darf natürlich bei dieser Bestimmungsmethode keine freie Säure enthalten, weil diese sonst auch Zinn löst. Vielleicht ist es daher zweckmässig, statt Zinn Kupfer zur Bestimmung von Zinnoxyd anzuwenden, da verdünnte Säuren bei Luftabschluss Kupfer nicht lösen.

Nach Löwenthal lässt sich Zinnoxydul und Zinnoxyd aus der Lösung in Salzsäure durch Zusatz von überschüssigem schwefelsauren Alkali trennen; es fällt alles Zinnoxyd (sowohl $_aSnO_2$ wie $_bSnO_2$) vollständig nieder, wenn nicht freie Säure vorhanden und wenn hinreichend schwefelsaures Alkali zugesetzt ist.

Auf volumetrischem Wege kann Zinnoxydul neben Zinnoxyd in einer der vorstehend beschriebenen Weise bestimmt werden, indem zuerst die Flüssigkeit unmittelbar titrirt also nur das als Oxydul vorhandene Zinn bestimmt wird, bei einem zweiten Versuch das Zinnoxyd

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 113; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVIII, S. 200.

aber zuerst reducirt und dann der ganze Zinngehalt durch Titriren ermittelt wird.

Die Trennung des Zinns von anderen Metallen bietet meistens wenige Schwierigkeiten. Aus Metalllegirungen wird das Zinn von den meisten Metallen durch Ueberführung in Metazinnsäure getrennt; das zerkleinerte Metall wird mit reiner Salpetersäure, die frei von Salzsäure sein muss, in der oben (S. 974) angegebenen Weise behandelt; das Metazinnsäurehydrat bleibt beim Auswaschen rein zurück, während Silber, Kupfer, Blei [1]), Kadmium, Eisen, Mangan, Nickel, Kobalt und Zink, und wenn hinreichende Menge verdünnter Salpetersäure angewandt ist, auch Wismuth in Lösung gehen.

Auch beim Auflösen von Zinn in concentrirter Salzsäure bei Abschluss von Luft löst sich Zinn (neben Eisen Zink und Blei), während Kupfer, Wismuth, Antimon und Wolfram zurückbleiben (s. S. 972).

Bei Metalllegirungen der genannten Metalle kann das Zinn auch so bestimmt werden, dass die fein vertheilte Legirung in einem Strom von trockenem Chlorgas erhitzt wird; es verflüchtet sich Zinnchlorid, (auch Wismuthchlorid wenn dieses vorhanden); die Dämpfe werden in Wasser geleitet, und das Zinn wie angegeben gefällt.

Das Zinn lässt sich in dieser Weise auch von Gold und Platin trennen, die hierbei auch zurückbleiben. Um Zinn von diesen beiden letzteren Metallen zu trennen erhitzt man auch das Metall mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure unter Zusatz von Salzsäure; durch Zusatz von Wasser wird alles Zinnoxyd gefällt und dann in starker Salzsäure gelöst, wo Gold und Platin zurückbleiben.

Aus einer Lösung von Zinnchlorid mit Platin- und Goldchlorid fällt essigsaures Eisenoxydul reducirtes Platin und Gold, das Zinn bleibt in Lösung (Béchamp und Saintpierre).

Hat man die verschiedenen Oxyde mit den Zinnoxyden in fester Form gemengt, so kann man die Oxyde zuerst in Wasserstoffgas reduciren, und die Metalle in der beschriebenen Weise behandeln.

Sind die Oxyde von Zinn mit den Oxyden von Silber, Quecksilber, Blei, Kupfer, Wismuth, Kadmium und Titan gemengt, so wird die Lösung mit Ammoniak übersättigt und mit überschüssigem Schwefelammonium behandelt, bei Gegenwart von Zinnoxydul mit Zusatz von etwas Schwefel; das Gemenge wird in einem lose verschlossenen Kolben an einem mässig warmen Ort digerirt, filtrirt und mit Schwefelammonium haltendem Wasser ausgewaschen; das Schwefelzinn wird dann wie oben S. 976 angegeben ausgewaschen und wie dort beschrieben bestimmt.

Von den Oxyden von Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel, Uran und Zink, so wie von den Erden, Erdalkalien und Alkalien können die Oxyde des Zinns aus Lösungen auch durch Fällen mittelst Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung getrennt werden (S. 975); bei Anwesenheit von Zink muss die Flüssigkeit hinreichend sauer sein, damit nicht auch etwas Schwefelzink niederfällt.

Zur Trennung des Zinns von Oxyden des Silbers, Kupfers, des Eisens, Mangans und anderen vorhin genannten oder von Titansäure kann man die trockenen Oxyde auch mit 3 Thln. trockenem kohlensauren Natron

[1]) Bei Gegenwart von Antimon bleibt etwas Blei oder antimonsaures Blei dem Zinnoxyd beigemengt (s. unten S. 980).

und 3 Thln. Schwefel schmelzen; beim Aufweichen mit Wasser löst sich Natrium - Zinnsulfid, während die anderen Metalle als Schwefelmetalle, die Erden und Erdalkalien als Carbonate oder Sulfate zurückbleiben; nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Schwefelammonium haltendem Wasser wird das Filtrat, welches meist Spuren von Schwefeleisen gelöst enthält, mit Salzsäure übersättigt; das Schwefelzinn scheidet sich ab, und wird wie angegeben bestimmt.

Von Kupfer und Zink lässt sich das gelöste Zinnoxyd auch durch Fällen mit Schwefelsäure scheiden (s. S. 975). Von Eisen wird das Zinn am besten durch Fällen mittelst Schwefelwasserstoff aus salzsaurer Lösung getrennt.

Von Magnesia und Kalk lässt sich Zinnoxyd durch zweimaliges Glühen mit Chlorammonium vollständig durch Verflüchtigen abscheiden.

Die Zinnsäure lässt sich aus der Lösung in Salzsäure von den meisten Basen, von Kupfer Nickel Zink Kobalt, Mangan Thonerde und Magnesia auch durch Zusatz von hinreichend schwefelsaurem Alkali fällen; zum Trennen von Baryt Strontian oder Kalk wird salpetersaures Ammoniak genommen (s. S. 975).

Am schwierigsten ist die Trennung des Zinns von Antimon und Arsen, indem deren Sulfide sich denen des Zinns gegen Säure oder Schwefelammonium ähnlich verhalten; beim Behandeln mit Salpetersäure bildet sich neben Metazinnsäure unlösliches salpetersaures Antimonoxyd, während auch die arsenige Säure grösstentheils mit Zinnoxyd verbunden ungelöst zurückbleibt. Endlich sind auch die Chloride von Antimon und Arsen flüchtig wie die von Zinn. Zur Unterscheidung der Metalle auch nebeneinander wird nach Fresenius [1]) die salpetersäurefreie mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit Zink in einem Platinschälchen zusammengebracht. Das Zinn scheidet sich aus seinen Lösungen auf dem Platin als mattgrauer leicht ablöslicher in heisser Salzsäure leicht löslicher Niederschlag ab. Das Antimon bildet einen an dem Platin fest haftenden braunen oder schwarzen Niederschlag, der unlöslich in Salzsäure ist, aber durch Salpetersäure in der Hitze leicht oxydirt wird. Arsen scheidet sich theils in Flocken ab, theils haftet es am Zink, nie am Platin; ein Theil Arsen geht als Arsenwasserstoff fort.

Nach Gay- Lussac bleibt beim Lösen von 8 Aeq. Zinn in 1 Aeq. Salpetersäure und 9 Aeq. Salzsäure in gelinder Wärme, wobei sich keine Gasentwickelung zeigt, das Arsen als schwarze Masse zurück. Doch kann diese Methode nur zur qualitativen Nachweisung von Arsen dienen.

Am zuverlässigsten ist nach Rose die Trennung der drei Körper durch Schmelzen der Oxyde mit kaustischem Natron und Behandeln mit verdünntem Weingeist, wo sich zinnsaures und arsensaures Natron lösen, Natronantimoniat aber ungelöst bleibt.

Aus der Lösung werden nach dem Ansäuren Zinn und Arsen als Sulfide gefällt, durch Erhitzen des getrockneten Niederschlages in Schwefelwasserstoff wird das Schwefelarsen verflüchtigt; das Zinnsulfid bleibt zurück, und wird dann in Zinnsäure verwandelt. Auch beim langsamen Erhitzen der Sulfide an der Luft wird das Arsensulfid allein verflüchtigt, und das Zinn bleibt als Zinnoxyd rein zurück.

Die genauere Beschreibung des Verfahrens s. unter Antimon,

[1]) Zeitschrift f. analyt. Chem. 1862, S. 444.

Erkennung und Bestimmung 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 60 und unter Arsen, Bestimmung desselben ebend. S. 218.

Werden die Sulfide von Zinn und Arsen in Schwefelkalium gelöst mit einem Ueberschuss von wässeriger schwefliger Säure digerirt und zuletzt gekocht bis $^2/_3$ des Wassers und alle schweflige Säure verdampft ist, so bleibt alles Schwefelzinn zurück, während das Schwefelarsen gelöst bleibt. War auch Antimon vorhanden, so bleibt dieses beim Schwefelzinn zurück (E. Davy [1]).

Wakefield [2]) fällt aus der Lösung von Zinnsäure und Arsensäure in Salzsäure das Arsen zuerst durch ein Kupferblech und dann das Zinn durch Zink; das gefällte Zinn ist kupferhaltig, es wird in Salzsäure gelöst und dann das Zinn wie gewöhnlich bestimmt.

Antimon und Zinn lassen sich trennen, indem bei überschüssigem Zinnchlorür Salzsäure nur Zinn und nicht Antimon löst; oder dadurch, dass aus einer Lösung beider Metalle durch Zinn nur das Antimon, durch Zink Antimon und Zinn gefällt werden (das Verfahren s. a. a. O. S. 62).

Antimon und Zinn lassen sich nach Tookey [3]) aus einer Lösung in Salzsäure durch Eisen trennen, indem dieses das Antimon reducirt und fällt, das Zinn aber nur in Chlorür verwandelt. Wird ein Gemenge von Antimonsulfid und Zinnsulfuret in einem Strom von Salzsäuregas erhitzt, so geht das Antimonsulfid in Antimonchlorid über, welches sich verflüchtigt, während das Zinn als Zinnchlorür zurückbleibt.

Von den gewöhnlichen Mineralsäuren lassen sich die Zinnoxyde in der Regel am sichersten aus der Lösung durch Fällen mittelst Schwefelwasserstoff trennen. Um es von Kieselsäure zu scheiden, schmilzt man das Gemenge mit kohlensaurem Kali-Natron, löst die Schmelze unter Zusatz von Salzsäure in Wasser, filtrirt, wobei Kieselsäure ungelöst zurückbleibt, und fällt das Filtrat mit Schwefelwasserstoff; die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit enthält dann den Rest der Kieselsäure. Oder man glüht das Gemenge von Kieselsäure und Zinnoxyd in Wasserstoffgas und löst dann das Zinn in Salzsäure mit Zusatz von etwas Salpetersäure, die Kieselsäure bleibt zurück.

In gleicher Weise lässt Zinnoxyd sich von Wolframsäure trennen, indem diese dabei zu Wolframoxyd wird, welches sich nicht in Salzsäure löst. Oxland [4]) glüht das Gemenge von Wolframsäure und Zinnoxyd mit kohlensaurem Natron und laugt dann mit Wasser aus.

Phosphorsäure und andere feuerbeständige Säuren lassen sich von den Zinnoxyden auch durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron allein abscheiden, oder durch Schmelzen mit diesem Carbonat nach Zusatz von Schwefel (wie oben angegeben s. S. 979), in welchem letzteren Fall Wasser auch das Zinnsulfid löst, welches dann durch Uebersättigen mit Säure als Zinnsulfid gefällt wird. *Fe.*

Zinn, Gewinnung [5]). Das einzige Zinnerz ist der Zinnstein, Zinnoxyd SnO_2 hauptsächlich, welcher bald noch auf seiner ur-

[1]) The Chemist Oct. 1856; Jahresber. 1858, S. 612. — [2]) Chem. Gaz. 1859, p. 171; Jahresber. 1859, S. 684. — [3]) Chem. Soc. Quart. Journ. Vol. XV, p. 462; Chem. Centralbl. 1863, S. 872. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 191; Chem. Centralbl. 1862, S. 303. — [5]) Ausführlich beschrieben in: Kerl's Handbuch der metallurgischen Hüttenkunde, 2. Aufl., Bd. II.

sprünglichen Lagerstätte (Bergzinnerz), bald im aufgeschwemmten Lande (Seifenzinnerz s. Zinnseifen) im Gemenge mit mehr oder weniger Erden, Kiesen (Schwefelkies, Kupferkies, Arsenkies, Zinkblende u. s. w.) und anderen Mineralien (Wolfram, Eisenglanz, gediegen Wismuth u. s. w.) vorkommt. Das Seifenzinnerz (z. B. auf den Inseln Banca und Biliton) ist reiner als das Bergzinnerz. Kommt letzteres in der Gebirgsart (meist Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Thonschiefer und Porphyr) ganz fein eingesprengt vor, so nennt man das Erz Zinnzwitter.

Reinere Zinnerze werden dadurch auf ihren Zinngehalt probirt, z. B. in England, dass man etwa 28 Grm. feingepulvertes Erz mit $^1/_4$ bis dem gleichen Gewichte magerer Steinkohle und etwas Borax und Flussspath mengt, die Beschickung in einem Graphittiegel zwischen Kohks im Windofen 20 bis 25 Minuten lang schmilzt und das ausgeschiedene Zinn, nachdem umgerührt und nochmals 6 bis 8 Minuten erhitzt worden, in eine eiserne Form ausgiesst. Die im Tiegel zurückgehaltene und dann daraus entfernte Schlacke wird zerkleint und gesiebt, das Siebfeine verwaschen und die dabei erhaltenen metallischen Zinntheile gemeinschaftlich mit dem Zinnzain verwogen. Um von der Qualität des Zinns Kenntniss zu erhalten, schmilzt man den Zain nochmals in einem eisernen Löffel um und giesst seinen Inhalt in Rinnen einer Steinplatte zu kleinen Stangen. Je reiner das Zinn, um so weniger Neigung zeigt dasselbe zum Krystallinischwerden auf der Oberfläche und der Bruch enthält nichts Körniges; reines Zinn hat eine glatte reine glänzende Oberfläche ohne tiefere Einsenkungen.

Auf deutschen Hütten werden etwa 5 Grm. Erz mit 15 bis 20 Proc. Kohlenstaub innig zusammengerieben, mit 10 bis 15 Grm. schwarzem Fluss, welchem noch 15 bis 20 Proc. Kohlenstaub oder Mehl zugesetzt sind, und je nach der Menge vorhandener Erden mit 1 bis 2 Grm. Boraxglas gemengt, in eine hessische Kupfertute gethan, mit Kochsalz bedeckt, auf dieses ein Stückchen Kohle gelegt und bei allmälig gesteigerter Temperatur 1 bis $1^1/_2$ Stunden in der weissglühenden Muffel eines Probirofens geschmolzen. Dabei reducirt sich das Zinnoxyd und die anwesenden Erden werden verschlackt. Nach dem Erkalten der Tute wird das Zinnkorn entschlackt. Da das Zinnoxyd sich sowohl mit Säuren als mit Basen verbindet, also sich leicht verschlacken kann, so geben die obigen Proben zu geringe Gehalte, weshalb man am besten nach Levol so verfährt, dass man das Zinnerz mit $^1/_5$ Holzkohlenpulver gemengt in einem Porcellantiegel etwa $^1/_4$ Stunde lang unter einer Muffel stark glüht, um metallisches Zinn zu erhalten, welches man dann nur durch etwa 5 Minuten langes Schmelzen mit $^1/_3$ Cyankalium bei niedriger Temperatur zu einem Könige zu vereinigen braucht.

Enthält der Zinnstein fremde metallische Beimengungen, so werden dieselben theilweise zerlegt und ihr Radical verbindet sich mit dem Zinn, wodurch das Resultat der Probe falsch wird. In solchem Falle wird das Erz unter wiederholtem Zusatz von Kohlenstaub todtgeröstet und die dabei gebildeten Oxyde durch mehrmalige Digestion mit Salzsäure weggelöst, worauf man das davon nicht angegriffene noch mit Erden verunreinigte Zinnoxyd in obiger Weise reducirt.

Kommen gleichzeitig im Erze viel erdige Bestandtheile vor, so muss dem Rösten ein Schlämmen vorangehen.

Winkler[1]) mengt zur Vermeidung der Zinnausscheidung in mehreren kleineren Körnern 5 Grm. Zinnstein mit 5 Grm. reinem Kupferoxyd, thut das Gemenge in eine Kupfertute, schüttet darauf 10 bis 15 Grm. Fluss (2 Soda und 1 Mehl) und 1 Grm. Boraxglas, bedeckt das Ganze mit einer Lage Kochsalz, thut ein Stück Holzkohle oben auf und schmilzt 1 Stunde lang zuletzt bei Weissglühhitze unter der Muffel. Von dem erhaltenen Regulus wird dann der Kupfergehalt des zugesetzten Kupferoxyds abgezogen.

Die Zinngewinnung ist scheinbar sehr einfach, da es sich nur um die Reduction des Zinnoxyds und Ausschmelzen des Metalls handelt. Dieselbe wird aber wesentlich erschwert durch die im Erze meist nicht fehlenden Erden und metallischen Beimengungen.

Die Erden sind gewöhnlich sehr strengflüssiger Natur (Quarz, Granit, Gneus u. s. w.); wollte man zur Verschlackung derselben Zuschläge (eisenhaltige Substanzen, Kalk) in der erforderlichen Menge geben, so würde dadurch ein grösserer Brennmaterialaufwand veranlasst und zu einer grösseren Zinnverschlackung Veranlassung gegeben werden, indem Zinnoxyd nicht nur mit der Kieselsäure, sondern auch mit dem Eisenoxydul und dem Kalk sich verbinden würde.

Man zieht es deshalb vor, unter Verminderung der Zuschläge eine nur unvollständig geflossene strengflüssige Schlacke zu erzeugen, welche aber Zinnkörner mechanisch einschliesst und davon durch wiederholtes Umschmelzen (Schlackentreiben) oder mechanische Aufbereitung getrennt werden muss.

Die fremden metallischen Beimengungen, im metallischen, oxydirten arsenicirten oder geschwefelten Zustande vorhanden, werden beim Schmelzen zum Theil zerlegt und ihr Radical verunreinigt das Zinn. Um sie vor dem Schmelzen möglichst zu entfernen, werden die Erze geröstet, die dabei gebildeten lockeren Oxyde von dem specifisch schwereren Zinnoxyd durch Schlämmen getrennt, beide Processe nöthigenfalls nochmals wiederholt, auch wohl vorhandenes Wismuth oder Wismuthoxyd aus der gerösteten Masse durch Salzsäure ausgezogen und dann erst die Reduction des Erzes vorgenommen. Trotz dieser umfangreichen Arbeiten ist man nicht im Stande, die fremden Oxyde namentlich Eisenoxyd völlig zu beseitigen, welches letztere dann bei dem hohen Reductionspunkt des Zinnoxyds sich ebenfalls reducirt, theilweise den Ofengang sehr störende Ansätze (Eisensauen, Bühnen) bildet, theils sich mit dem Zinn vereinigt, dasselbe hart und eine nochmalige Raffination desselben erforderlich macht.

Während bei reineren Zinnerzen (England) die zur Gewinnung des Zinns erforderlichen Arbeiten in einem reducirenden und solvirenden Schmelzen des Erzes und einer Raffination des erfolgenden Rohzinns bestehen, so kann bei unreineren mit strengflüssigen Erden und metallischen Substanzen vermengten Erzen (Sachsen) die Zinngewinnung nachstehenden Gang nehmen:

Harte quarzige Erze z. B. Zinnzwitter werden in abwechselnden Lagen mit Brennmaterial zu abgestumpft pyramidalen Haufen aufgestürzt und mürbe gebrannt, dann mittelst Poch- und Waschvorrichtungen einer mechanischen Aufbereitung und wenn dadurch concentrirt in gewöhnlichen Flammöfen oder in solchen mit rotirendem

[1]) Berg.- u. hüttenm. Zeitung 1864, S. 17.

Herde einer Röstung unterworfen. Dabei gehen die vorhandenen Schwefelmetalle unter Entwickelung von schwefliger Säure in Oxyde und schwefelsaure Salze über, während der Zinnstein nicht verändert wird. Anwesender Arsenkies verwandelt sich in arsenige Säure, welche man zuweilen in mit dem Röstofen verbundenen Condensationsräumen auffängt, und in arsensaures Eisenoxyd, welches nur durch Einmengung von Kohle ins Röstgut zerlegt werden kann.

In einem gewöhnlichen Röstofen mit 12 bis 18 Fuss rheinl. langem und 8 bis 10 Fuss breitem Herde röstet man 10 bis 14 Ctr. Schlieg je nach dem Arsengehalt in 6 bis 24 Stunden ab.

Bei Oefen mit rotirendem Herd dreht sich der konische mit Schlieg gleichmässig überdeckte Herd langsam um, wobei in die Schlieglage vom Gewölbe niedergesenkte Krahlen oder Zinken eines Rechens die Oberfläche derselben fortwährend erneuern. Auf der einen Seite des Herdes liegt die Feuerung, auf der anderen die Austrageöffnung. Solche Oefen gestatten im Vergleich zu den gewöhnlichen Flammöfen eine wesentliche Ersparung an Arbeitslöhnen und grössere Production. Ein Posten von 20 Ctr. lässt sich in 12 Stunden abrösten.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene Röstgut wird entweder sofort Schlämmprocessen übergeben, oder, wenn dasselbe Kupferoxyd und schwefelsaures Kupferoxyd enthält, diese mittelst verdünnter Schwefelsäure ausgezogen und aus der Lösung durch metallisches Eisen Cementkupfer gefällt. Bei dem Schlämmen werden die beim Rösten gebildeten fremden Oxyde zum grossentheil weggewaschen, während das Zinnoxyd bei seinem grösseren specifischen Gewichte zurückbleibt. Nöthigenfalls muss zur völligen Reinigung das Rösten und Schlämmen mehrmals wiederholt werden [1]).

Kommen im Zinnerz Wolframit und Wismuth vor, so bleiben diese grossentheils beim concentrirten Zinnschlieg zurück, indem der specifisch schwere Wolframit [$MnO, WO_3 + 4(FeO, WO_3)$] beim Rösten nicht verändert wird und das dabei gebildete Wismuthoxyd auch ein grösseres specifisches Gewicht besitzt.

Zur Entfernung des Wolframs schmilzt man in einem Flammofen, dessen Sohle aus einer gusseisernen Pfanne besteht, 6 bis 9 Ctr. Schlieg mit 9 bis 12 Pfd. Soda und einigen Schaufeln voll Kohle etwa 6 Stunden lang unter öfterem Zusatz von Kohle, wobei sich wolframsaures Natron bildet, welches mit Wasser ausgezogen wird. Statt Soda wendet man auch wohl das billigere Glaubersalz an.

Bei einem Wismuthgehalt der aufbereiteten Schliege werden dieselben geröstet und in Holzgefässen wiederholt mit verdünnter Salzsäure umgerührt, wobei das Wismuth grossentheils in Lösung geht. Aus dieser lässt sich demnächst durch Verdünnen mit Wasser basisches Chlorwismuth fällen und dasselbe auf Wismuth verschmelzen.

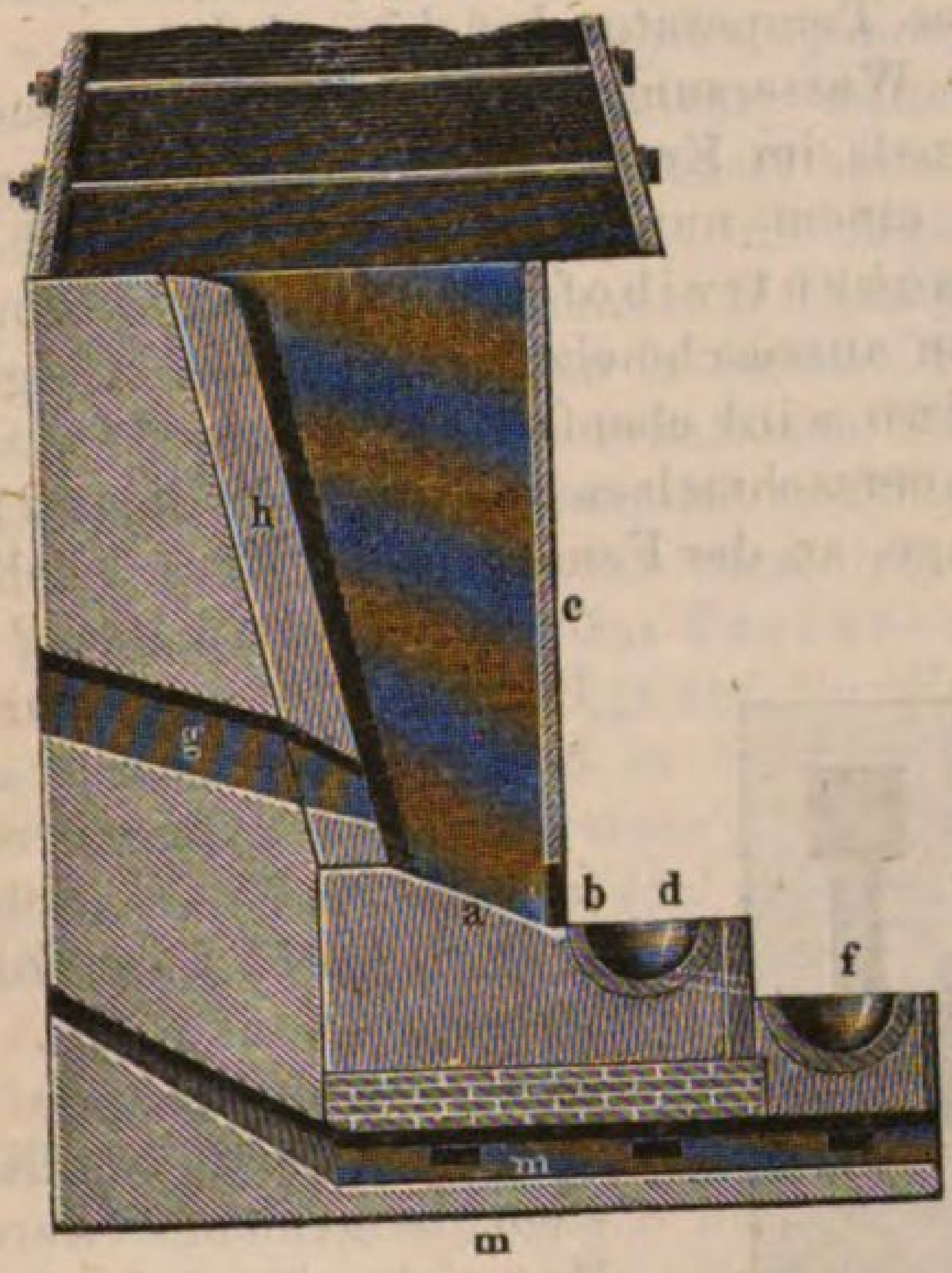
Der auf diese Weise gereinigte und bis auf 50 und mehr Procent Zinn angereicherte Schlieg (zuweilen aus rohen Erzen mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ Proc. Zinn) wird entweder in Schacht- oder Flammöfen verschmolzen. Bei der Auswahl des einen oder anderen Apparates ist hauptsächlich das zu Gebote stehende Brennmaterial und dessen Preis maassgebend, so dass man sich bei billigen guten Steinkohlen für den Flammofen-

[1]) Wenn das geröstete Erz viel Eisenoxyd enthält, so bringt Oxland es noch heiss in Salzsäure, die das Eisen löst aber nicht auf Zinnoxyd wirkt.

process entscheiden wird. Bei arsenikalischen Erzen liefert der Schachtofen ein reineres Zinn als der Flammofen, indem die Verflüchtigung des Arsens durch die Gebläseluft und längere Berührung mit reducirenden Gasen in ersterem befördert wird; dagegen erfolgt aus eisenhaltigen Erzen ein eisenreicheres Zinn in Schachtöfen als in Flammöfen, weil das Eisenoxyd darin längere Zeit mit reducirenden Gasen in Berührung bleibt.

Beim Schachtofenschmelzen wendet man z. B. in Sachsen, niedrige etwa 2,83 Meter hohe, oben vorn und hinten 0,96 Meter breite und 0,62 Meter tiefe, unten vorn 0,28, hinten 0,48 Meter weite und 0,48 Meter tiefe Spuröfen (Fig. 61) an. Mit solchen niedrigen Oefen ist zwar eine unvollständigere Ausnutzung des Brennmaterials verbunden, aber die Eisenreduction wird beschränkt. Von den verschiedenen versuchten Zustellungsmethoden hat man die Spurofenzustellung als die beste gefunden, wobei die geschmolzenen Massen (Zinn und Schlacke) fortwährend auf der Ofensohle *a* herab durch ein Auge *b* in der Vorwand *c* in den Vortiegel *d* gelangen und von hier entweder das Zinn gleich herausgeschöpft oder zuvor in den Stechherd *f* abgelassen wird. Bei dieser Spurofenzustellung wird das Zinn dem oxydirenden Einflusse der Gebläseluft rascher entzogen, als bei jeder anderen Zustellung. Die Schlacken werden aus dem Vorherde *d* theils abgehoben, theils gelangen sie über eine Eisenplatte in einen Wassersumpf, wo sie sich abschrecken. Es bezeichnet noch *g* die Formöffnung, *h* die Hinterwand, *k* Flugstaubkammern und *m* Abzugcanal für die Feuchtigkeit.

Fig. 61.



Beim Schmelzen giebt man auf die in den Ofen gebrachten Holzkohlenlagen etwa alle Viertelstunden Beschickung (Zinnerzschlieg mit bis 60 Procent Zinnerzschlacken, Gekrätze u. s. w.) in Quantitäten von 50 Pfund und schmilzt in 24 Stunden 30 bis 36 Centner Schlieg durch bei einem Verbrauch von 0,21 Cubikmeter Kohlen auf 1 Centner Schlieg. Bei diesem Schmelzen wird das Zinnoxyd zum grossentheil reducirt, zum Theil aber auch als kieselsaures Zinnoxyd und zinnsaures Salz verschlackt; in die Schlacke gehen die im Erze vorhandenen Erden ein und geben eine mehr oder weniger vollständig geschmolzene Masse mit eingemengten Kohlentheilen und Zinnkörnern. Da selten Eisenoxyd im Erz fehlt, so wird dieses auch theilweise reducirt, bildet mit Zinn legirt strengflüssige Ansätze (Härtlinge mit 61 bis 62 Proc. Eisen, 30 bis 31 Proc. Zinn und wechselnden Mengen Arsen, Wolfram und Kohle) auf der Ofensohle und verunreinigt auch das ausfliessende Zinn, weshalb man dasselbe zur weiteren Reinigung noch flüssig aus

dem Vorherd ausschöpft und auf eine mit glühenden Kohlen bedeckte geneigte Eisenplatte (Zinnpauschherd) giesst, wobei eine eisenreiche strengflüssige Legirung (Saigerdörner, Zinnpausche in 100 Thln. 24 bis 55 Proc. Eisen, 64 bis 36 Proc. Zinn, 4,87 Proc. bis Spur von Wolfram, geringen Mengen Kupfer, Arsen und schlackigen Theilen) zwischen den Kohlen zurückbleibt, während das gereinigte Zinn abfliesst. Man nennt diesen Saigerprocess (Bd. VII, S. 55) das Zinnpauschen.

Das geläuterte Zinn wird auf blanken Kupfertafeln zu dünnen Platten gegossen, diese zusammengerollt und mit einem Hammer zusammengeschlagen als Ballen- oder Rollenzinn in den Handel gebracht. Bei dem Giessen des Zinns zu Platten ist eine gewisse Temperatur einzuhalten, weil dasselbe bei zu hoher Temperatur Anlauffarben erhält, und bei zu niedriger Temperatur brüchig wird.

Die Schlacken aus dem Wassersumpf werden nach vollendeter Schliegschmelzcampagne nochmals im Erzofen umgeschmolzen und die dabei fallenden Schlacken in einem nur 0,22 Meter hohen und 0,07 Meter breiten Spurofen (Schlackentreibofen) durchgesetzt, um das mechanisch eingeschlossene Zinn auszuschmelzen. Das dabei erfolgende Abgangs- oder Schlackenzinn wird ebenfalls gepauscht [1]).

Die Flammöfen zum Zinnerzschmelzen in England (Fig. 62) haben 4 Fuss 6 Zoll Engl. Herdlänge, an der Feuerbrücke 2 Fuss 4 Zoll, an der Fuchsseite 1 Fuss 2 Zoll Breite und eine 40 bis 50 Fuss hohe Esse *c*. Der ausgetiefte Quarzherd *a* fasst 20 bis 25 Ctr. Schlieg (mit 50 bis 75 Proc. Zinn), welchem 4 bis 5 Ctr. magere Steinkohlen so wie etwas Flussspath oder Kalkstein beigemengt werden. Man giebt eine 6- bis 8stündige starke Hitze, rührt dann das Schmelzgut um, feuert nochmals, zieht die unvollständig geschmolzene Schlacke aus und sticht das reducirte Zinn in Stechherd *b* ab, von wo unreineres Rohzinn in eiserne Formen oder das reinere noch flüssig zur Raffination in einen grossen Eisenkessel (Polkessel) übergefüllt wird. Von obigem Erzeinsatz erhält man gewöhnlich 13 bis 14 Ctr. Rohzinn bei

Fig. 62.

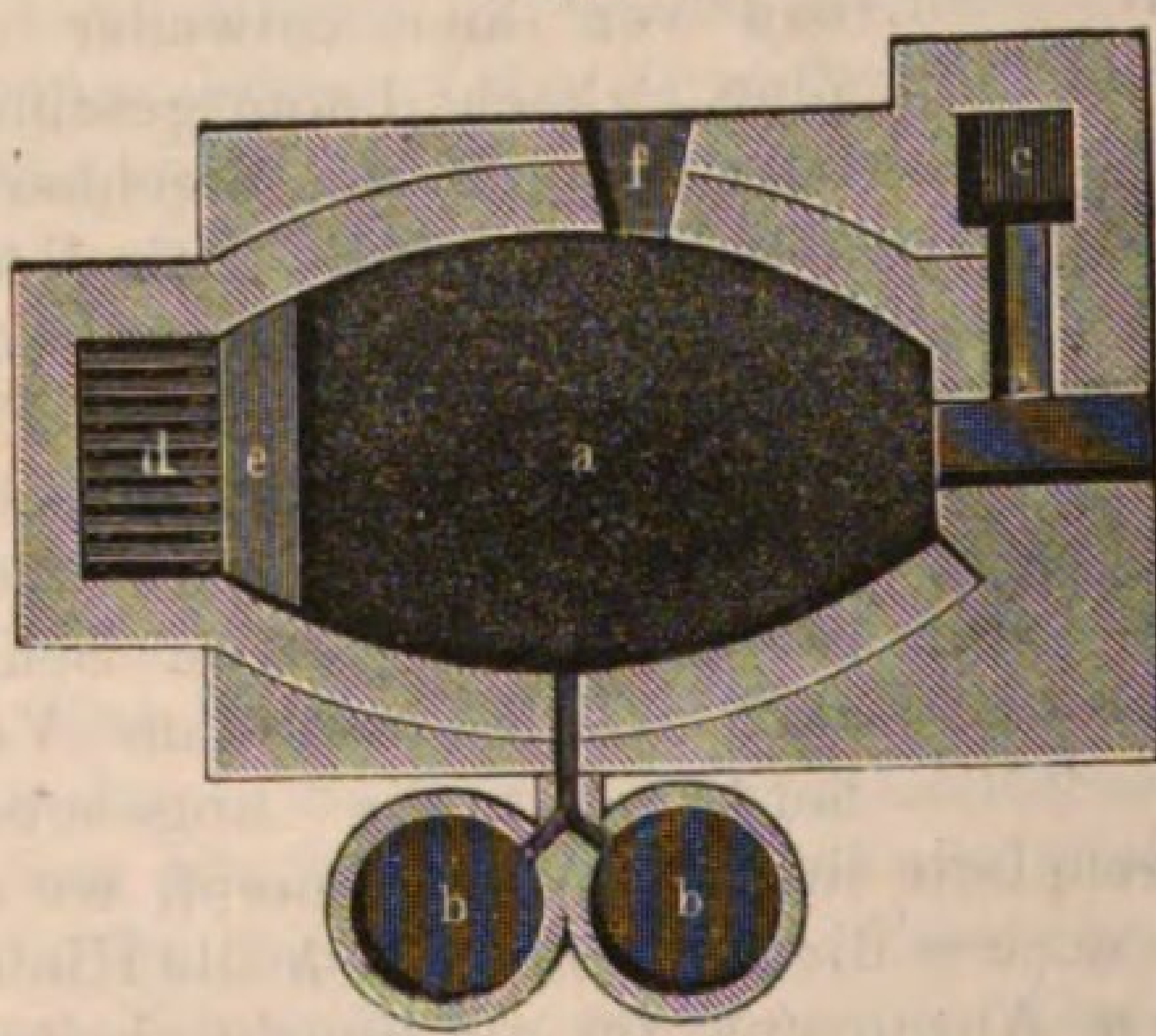
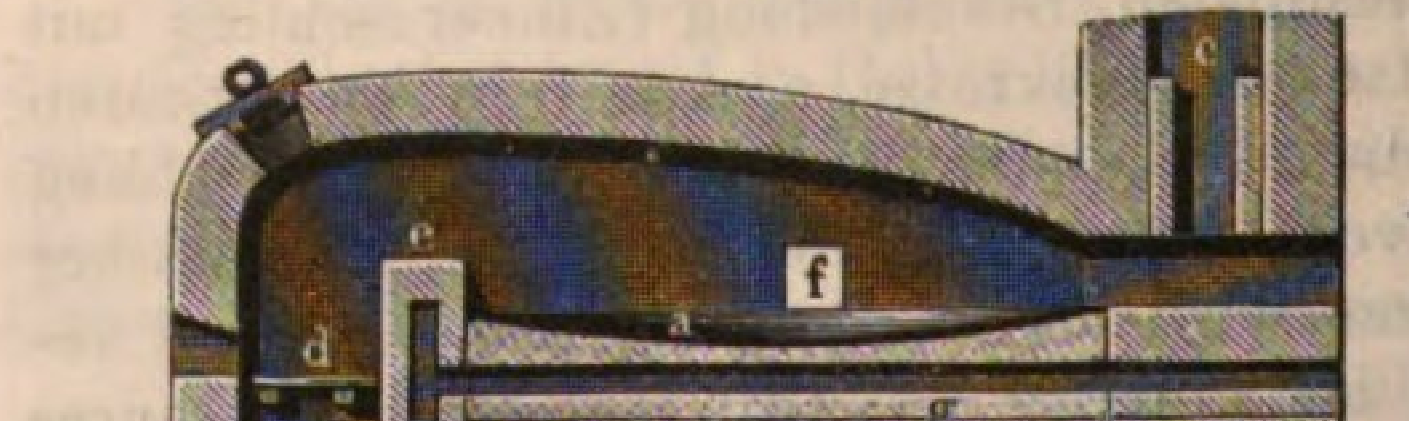


Fig. 63.



[1]) Die reinen sächsischen Zinnschlacken sind nach Plattner zusammengesetzt nach der Formel $m[3(FeO, CaO, KO, NaO) . 2SiO_3] + n(3FeO . SiO_3) + Al_2O_3 . SiO_3$, verbunden oder gemengt mit $(FeO, MnO) . WoO_3$ und $FeO . SnO_2$. Eine böhmische Zinnschlacke enthielt: 24,0 Kieselsäure, 24,3 Wolframsäure, 20,7 Eisenoxydul, 10,4 Zinnsäure, 9,0 Thonerde, 5,6 Manganoxyd, 3,6 Kalk, 0,4 Magnesia.

einem Aufwand von 22 bis 23 Ctr. Steinkohlen. Es bezeichnet noch in Fig. 62 u. 63 *d* den Rost, *e* die Feuerbrücke, *f* die Arbeitsöffnung, *g* den Luftcanal zur Abkühlung des Herdes und der Feuerbrücke.

Behufs der Raffination wird das in Blöcken aus den Formen genommene unreinere Zinn nochmals im Erzofen bei niedriger Temperatur eingeschmolzen, wobei eine strengflüssige eisenhaltige Legirung (Saigerdörner) zurückbleibt. Der flüssige Theil gelangt in Quantitäten von $6^1/_2$ Tonnen (à 20 Ctr.) in den oben erwähnten gusseisernen Polkessel zur weiteren Raffination durch Polen. Dieses besteht darin, dass man in das flüssige Zinn einen Block saftigen Holzes einsenkt, welches durch Entwickelung von Wasserdämpfen und Verkohlungsproducten das Zinn hoch aufsprudeln und seine Oberfläche fortwährend erneuern macht. Dabei oxydiren sich hauptsächlich die Unreinigkeiten und scheiden sich nach herausgenommenem Holzblock auf der Oberfläche als Poldreck ab, welcher mittelst einer durchlöcherten Kelle weggenommen wird. Man lässt, sobald das Metall eine reine glänzende Oberfläche erhalten hat, die Masse noch einige Zeit sich abkühlen, wobei ein noch vorhandener Eisengehalt sich nach unten begiebt, und schöpft dann das Zinn in eiserne Formen aus. Die aus dem untersten Theil des Kessels erhaltenen Blöcke sind unreiner als die übrigen, und werden im Flammofen nochmals gesaigert. Je nach der Reinheit erhalten die Zinnsorten verschiedene Namen (*common-tin*, *refined-tin*, *grain-* oder *dye-tin*). Das Färber- oder Korn- oder Körnerzinn (*grain-* oder *dye-tin*) erfolgt auf die Weise, dass man sehr reines Zinn in einem eisernen Kessel in breiigen Zustand versetzt und dann auf eine steinerne Tafel aus einer gewissen Höhe giesst, wobei Granalien in krystallinischem Zustande erfolgen, welche zur Zinnsalzbereitung behuf der Färberei benutzt werden.

Die Schlacken vom Erzschmelzen kommen theils mit zur nächsten Charge, theils werden sie gepocht, verwaschen und das Concentrirte (Prillons) im Flammofen auf Schlackenzinn verschmolzen.

Fremde Beimengungen im Zinn, wie Eisen, Kupfer, Wismuth, Antimon, Blei, Arsen u. s. w., machen dasselbe härter und verändern seinen Glanz.

Zu den reinsten Zinnsorten gehören die auf den Inseln Banca und Biliton und auf der Halbinsel Malacca aus Seifenzinnerzen dargestellten. Das im Handel in 40 und 120 Pfd. schweren Barren vorkommende Bancazinn ist nach Mulder fast chemisch rein und enthält in 100 Thln. nur 0,019 Eisen, 0,014 Blei und 0,006 Kupfer. Das etwas weniger gute und dem englischen Körnerzinn etwa gleichstehende Malaccazinn erscheint im Handel in kleinen vierseitigen abgestumpften Pyramiden von $^1/_2$ bis 1 Pfd. Gewicht. Das englische Körnerzinn in 2 Fuss (engl.) langen, 1 Fuss breiten und 8 Zoll dicken Barren enthält nur geringe Menge Eisen; die übrigen englischen Zinnsorten unter dem Namen Blockzinn enthalten als *Refined-tin* etwa 0,1 Proc. Eisen ohne Arsen, Blei und Kupfer und als *Common-tin* etwa 0,2 Proc. Eisen und bis 1 Proc. Kupfer. Geringere englische Zinnsorten gehen unter dem Namen japanisches Zinn in kleinen Stangen in den Handel. Das seit Reinigung der Erze mit Salzsäure wesentlich verbesserte sächsische Zinn enthält nach Plattner nur 0,001 Proc. Wismuth; unreiner ist das böhmische Zinn, wie nachstehende Analysen von Wallach zeigen:

	Rohzinn.	Handelszinn, feines	mittelfeines	ordinäres
Sn . . .	95,33 bis 94,92	99,55	98,78	97,05
Cu . . .	2,72 „ 3,64	0,28	0,87	2,32
Fe . . .	0,68 „ 0,76	0,17	0,35	0,64
S und As	Spuren	—	—	—
Verlust	1,25 bis 0,66	—	—	—

und am schlechtesten das peruanische Zinn, welches nach Kersten raffinirt 0,07 Proc. Eisen, 1,93 Proc. Blei und 2,34 Proc. Antimon enthält (vergl. S. 971).

Zinnblech. Dickere Zinnbleche, welche aber seltener in Anwendung kommen, erhält man durch Zerschneiden von gegossenen $^1/_2$ bis $1^1/_2$ Zoll (rheinl.) dicken Platten in kleinere Stücke und Auswalzen derselben in kaltem Zustande, indem man die Platten anfangs einzeln, später wenn sie dünner geworden mehrere auf einander durch die Walzen lässt. Ganz dünne Blätter Stanniol oder Zinnfolie werden entweder dadurch erhalten, dass man eine grössere Anzahl schon dünn gewalzter Platten gleichzeitig unter die Walzen bringt oder dieselben unter Stanniolhämmern schlägt. Bei letzterem Verfahren werden 14 Zoll (rheinl.) lange, $1^1/_2$ Zoll breite und dicke gegossene Stäbe von reinstem Zinn unter einem Streckhammer zu 6 bis 10 Fuss Länge ausgedehnt (das Strecken), dann mehrere derselben auf einander gelegt und unter einem Zainhammer geebnet (das Ausebnen), wobei ihre Länge auf 8 bis 12 Fuss kommt. Die Stücke werden in der halben Länge durchgeschnitten, die Hälften auf einander gelegt, nöthigenfalls unter dem Zainhammer wieder auf 6 bis 10 Fuss bei 3 bis 4 Zoll Breite ausgelängt (das Langzainen), ein Packen oder Büschel vieler solcher aufeinander liegenden Blätter (der Schlag) abermals mitten durchgetheilt, erst noch etwas in die Länge (Ablängen), dann unter dem Zainhammer in die Breite gestreckt (Breitzainen), worauf das Ausplatten zu der erforderlichen Dicke (bis zu $^1/_{1500}$ Zoll) unter dem Platthammer erfolgt. Um ein Anhaften am Hammer zu verhüten, bestreicht man das oberste und unterste Blatt mit Oel. Zuletzt wird jedesmal ein Schlag Blätter (30 bis 190 Stück) an den Seiten beschnitten, mit einem hölzernen Hammer auf einer glatten eisernen Unterlage geebnet, die einzelnen Blätter sortirt und wohl noch weiter zerschnitten. Nach einem neuen Verfahren von Massière giesst man direct dünne Zinnplatten, welche dann noch durch Schlagen verdünnt werden müssen, auf die Weise, dass man flüssiges Zinn aus einem Bronzetrichter gleichmässig über eine unter 75 Grad geneigte präparirte Steinplatte fliessen lässt, indem man den Trichter von oben noch unten bewegt, und dann die Zinnplatte wegnimmt. Man kann auf diese Weise täglich 800 bis 900 Blätter anfertigen. Zum Einwickeln von Esswaaren, Parfümerien u. s. w. bedient man sich bald einer möglichst reinen bald einer bleihaltigen Zinnfolie, welche letztere zwar billiger ist und sich leichter walzen u. s. w. lässst, den darin eingewickelten Gegenständen (Thee, Schnupftabak u. s. w.) aber einen für die Gesundheit nachtheiligen Bleigehalt mittheilen kann. Um letzteres möglichst zu vermeiden, wendet man mit Zinn plattirte Bleifolie an, in welcher das Blei ganz mit Zinn umschlossen ist. Man giesst zu diesem Zwecke in einer Form eine 30 bis 35 Kilogr. schwere Platte aus einer Legirung von 8 bis 10 Proc. Zinn mit 90 bis 92 Proc. Blei, legt dieselbe (Kern) mit 3 Zapfen ver-

sehen so in eine grössere Form, dass sie von allen Seiten frei ist und giesst dann so viel reines Zinn in dieselbe, dass die Zwischenräume auf allen Seiten ausgefüllt werden und sich auch die Oberfläche des Kerns mit Zinn überzieht. Die Platte wird jetzt ausgewalzt und dann zu Folie geschlagen. Das verzinnte Tabacksblei wird dadurch erhalten, dass man eine Platte aus Zinn und Blei nur durch Aufreiben von geschmolzenem Zinn mit Colophonium verzinnt, auswalzt u. s. w.

Die Zinnfolien sind zum Theil ziemlich reines Zinn (s. unter Zinn Analysen von Stölzel S. 971); Baldock fand in Zinnfolien des Handels 34 bis 86 Proc. Blei (s. S. 971).

Die Folien zur Spiegelbelegung bedürfen zur Erlangung einer grösseren Festigkeit und Härte eines Kupfergehaltes, damit sie der mechanischen Bearbeitung auf dem Belegtische besser widerstehen und durch das Quecksilber nicht zu rasch angegriffen werden. Grössere Spiegelfolien erhalten einen grösseren Kupferzusatz als solche für kleinere Spiegel (s. die Analysen von Stölzel S. 971).

Die Zinnproduction beträgt jährlich in Grossbritannien etwa 144000, Südasien und Ostindien 150000, Bolivia und Peru 30000, Sachsen 2600, Böhmen 1200 und Spanien 800 Ctr. *B. K.*

Zinnasche, *Cinis Jovis* s. unter Zinnoxyd S. 1037.

Zinnbad s. unter Verzinnen.

Zinnbaum, *Arbor Jovis*, s. unter Zinnoxydulsalz S. 1013.

Zinnbeize. In der Baumwolle- Leinen- Wolle- und Seidefärberei dienen verschiedene Zinnpräparate, namentlich das Chlorür, das Chlorid und einige seiner Verbindungen und das zinnsaure Natron als Beizmittel. Sie verdanken ihre Tauglichkeit hierzu der Eigenschaft ihrer Lösungen, womit die Thier- oder Pflanzenfasern imprägnirt worden sind, dass aus denselben unter verschiedenen Umständen basische Salze oder die Basen im hydratischen Zustande, amorph, flockig und geeignet an der Faser zu haften abgeschieden werden.

Das Zinnsalz, krystallisirtes Zinnchlorür ($Sn\text{Cl} + HO$ s. S. 991) wird in Färberei und Zeugdruck in doppeltem Sinne gebraucht: als Beize, und wegen der Fähigkeit Sauerstoff aufzunehmen als Reductionsmittel z. B. für Eisenoxydsalze, Manganoxyd (Bister), Indigblau u. s. w.

Das Verhalten der Lösung dieses Salzes zu Wasser wodurch es in saure Lösung und unlösliches Oxychlorür zerfällt (s. S. 993) giebt deutlichen Aufschluss über seine Rolle beim Beizen. Der Niederschlag nimmt um so mehr zu, je grösser die zugesetzte Wassermenge ist. Das abgeschiedene Zinnoxydul geht bald in Oxyd über, so dass wenigstens ein Gemenge beider Oxydationsstufen, wenn nicht nur die höhere als das auf der Faser Zurückbleibende, nachdem diese in eine verdünnte Zinnsalzlösung gebracht ward, angesehen werden muss. Ist das oxydfreie Zinnsalz in ganz luftfreiem Wasser vollkommen und ohne die bemerkte Zesetzung löslich wie Einige annehmen (vergl. S. 992) und erfolgt das Zerfallen nur durch hinzugekommenen Sauerstoff, so ist dies für unsere Betrachtung gleichgültig, denn das Resultat ist das nämliche. Das Zinnoxydulhydrat wie das Zinnoxydhydrat sind

weiss von Farbe; sie bilden mit den Pigmenten Lacke, die im Ganzen ähnlich den entsprechenden Thonerdelacken jedoch etwas lebhafter als diese sind. Eine wichtige Rolle spielt das Zinnsalz beim Scharlachfärben auf Wolle mittelst Cochenille oder Lacdye; diese Pigmente liefern mit Thonerdebeizen mehr ins Karmoisinroth ziehende Töne. Für Aufnahme sogenannter Dampffarben werden Baumwollstoffe zuweilen durch Beizen in Zinnchlorürlösung vorbereitet; die Stoffe stehen aber beim Trocknen der Beize in Gefahr mürbe zu werden (siehe Eisenbeizen, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 594), man verhütet dies, wenn man sie vor dem Trocknen durch eine Lösung von essigsaurem Natron gehen lässt.

Das wässerige Zinnchlorid (s. S. 995), von den Färbern gewöhnlich Zinncomposition oder auch sonderbarerweise Physik genannt, wird auf verschiedene Weise dargestellt. Folgende Methoden sind die gebräuchlichsten. 1. Einleiten von Chlorgas in gelöstes Zinnchlorür. 2. Versetzen einer Zinnchlorürlösung mit Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure und Erwärmen bis die höhere Oxydationsstufe gebildet ist. 3. Zusammenbringen von metallischem Zinn mit Salzsäure und Salpetersäure. Sowohl die concentrirten Lösungen wie die verdünnten verhalten sich je nach der Darstellungsart verschieden. Das aus Chlorür mittelst Chlorgas dargestellte Zinnchlorid lässt sich aus concentrirter Lösung grösstentheils überdestilliren und es bleibt nur wenig Zinnsäure zurück, von der die damit verbunden gewesene Salzsäure überdestillirt ist. Zinnchlorid, das mittelst Salpetersäure gemacht worden, trübt sich beim Erhitzen, es geht Salzsäure und erst zuletzt etwas Zinnchlorid über, während die Hauptmasse des Zinns als Zinnsäure zurückbleibt (s. S. 1036). Eine Lösung des mit Salpetersäure bereiteten Zinnchlorids lässt, wenn sie im verdünnten Zustande gekocht wird, Zinnoxydhydrat fallen, bei der mit Chlorgas bereiteten geschieht dies viel weniger leicht. Unter Zusatz schwefelsauren Alkalis werden die auf beiden Arten dargestellten Lösungen, namentlich die verdünntere, und schneller beim Kochen als in gewöhnlicher Temperatur in abgeschiedenes Zinnoxydhydrat und freiwerdende Salzsäure zerlegt.

Das Doppelchlorid von Zinn und Ammonium, das sogenannte Pinksalz $Sn Cl_2 . NH_4 Cl$ (s. S. 997) in verdünnter Lösung gekocht, wird ebenfalls leicht zerlegt, indem sich Zinnoxydhydrat daraus abscheidet.

Das Zinnchlorid wird vielfach in der Seidefärberei, namentlich für das ins Gelbliche ziehende Roth das Ponceau oder Hochroth angewendet; es dient zum Aviviren der türkischroth gefärbten Garne oder Stoffe. In grosser Menge wird dasselbe auch unvermischt oder mit Salmiak versetzt, oder anstatt beider das Pinksalz als Zusatz zu den Dampffarbelacken gebraucht.

Zinnsaures Natron, Präparirsälz, *Stannate de Soude*, *preparing salt*, welches bereitet wird durch Eintragen von Zinngranalien in schmelzendem Natronsalpeter und Auflösen der Salzmasse, oder durch Schmelzen von Aetznatron und Eintragen von Zinnsäure (wozu im Grossen natürlicher Zinnstein genommen wird), oder durch Kochen von Natronlauge mit Bleiglätte und Zinngranalien, wird in neuerer Zeit vielfach als Beize namentlich solcher Gewebe gebraucht, die aus Baumwolle und Wolle bestehen, um erstere Faser für Aufnahme der Farbstoffe in höherem Grade empfänglich zu machen, so dass beide in gleicher Tiefe des Tons aus dem Bade oder dem Dampfkasten, nachdem Dampffarben aufgedruckt wurden, hervorgehen. Die Lösungen des zinnsauren

Natrons setzen in verdünntem Zustande auf die Faser gebracht leicht Zinnsäurehydrat auf dieselbe ab, sie werden durch Kochen, durch Einfluss von Kohlensäure, durch Zusatz von wenig Schwefelsäure zu dem Bade oder durch Salmiaklösung zersetzt, alle diese Umstände werden in der Praxis zu Nutzen gezogen, um das Zinnsäurehydrat auf die Faser abzuscheiden. *By.*

Zinnblumen, *Flores stanni* s. unter Zinnoxyd S. 1037.

Zinnbromide. Es giebt zwei Bromide: das Zinnbromür dem Oxydul entsprechend SnBr, und das Zinnbromid dem Oxyd entsprechend $SnBr_2$; ein Sesquibromid Sn_2Br_3 ist noch nicht dargestellt.

Zinnbromür.

Einfach-Bromzinn. Formel: SnBr. Es wird durch Erhitzen von metallischem Zinn in Bromwasserstoffgas oder Quecksilberbromid erhalten. Es ist eine grauweisse glänzende krystallinische Masse. Es ist in Wasser löslich; diese Lösung so wie die durch Lösen von Zinn in wässeriger Bromwasserstoffsäure erhaltene Flüssigkeit giebt beim Abdampfen eine gallertartige Masse aber keine Krystalle.

Das Zinnbromür schmilzt bei höherer Temperatur zu einer öligen Flüssigkeit; es giebt beim Erhitzen an der Luft Zinnbromid unter Zurücklassung von Zinnoxyd (Balard. Löwig).

Zinnbromid.

Zweifach-Bromzinn. Formel: $SnBr_2$. Dieser Körper wird durch Erhitzen von Zinn (unter Feuererscheinung) oder Zinnbromür in Bromdampf erhalten. Es ist eine weisse krystallinische Masse von 3,322 specif. Gewicht; sie bildet an der Luft Nebel, schmilzt leicht und sublimirt in Nadeln. Sie löst sich in Wasser ohne merkliche Wärmeentwickelung. Das Bromid schmilzt unter Vitriolöl beim Erhitzen ohne merkliche Zersetzung. Salpetersäure oxydirt es zu Zinnsäurehydrat und scheidet Brom ab (Balard).

Brom verwandelt Zinnoxydul unter Wärmeentwickelung in basisches Bromid.

Zinnbromid mit Aether bildet eine Verbindung $SnBr_2 . C_4H_5O$, in zerfliesslichen Krystallen die auf dem Wasser rotiren, ehe sie sich darin lösen, sie zerfallen leicht besonders beim Erhitzen, wobei sich hexagonale Säulen von Zinnbromür bilden (Nicklès[1]). *Fe.*

Zinnbutter, *Butyrum stanni.* Dieser Ausdruck wird gewöhnlich als veraltetes Synonim für wasserhaltendes Zinnchlorid (S. 995) genommen. Nach L. Gmelin's Handbuch ward so auch das wasserfreie Zinnchlorür genannt.

Zinnchloride. Es giebt drei den Oxyden entsprechende Chloride, das Zinnchlorür SnGl, das Sesquichlorid Sn_2Gl_3, und das Zinnchlorid, $Sn\,Gl_2$.

Zinnchlorür.

Einfach-Chlorzinn, Zinnbutter, *Butyrum stanni.* Formel: SnGl. Das Zinnchlorür wird durch Erhitzen von Zinn in trockenem

[1]) Compt. rend. T. LII, p. 869.

Salzsäuregas erhalten; oder man destillirt Zinnfeile mit Calomel oder mit höchstens 2 Thln. Quecksilberchlorid aus einer Retorte mit Vorlage. Oder man schmilzt wasserhaltendes Chlorzinn in einem Tiegel bis zum Entweichen alles Wassers, und destillirt dann die zerkleinerte Masse aus einer beschlagenen Glasretorte; zuerst geht reines Zinnchlorür über; ist Eisen vorhanden, so ist das letzte Destillat eisenhaltend.

Das reine Zinnchlorür ist weiss oder grau durchscheinend fettglänzend von muscheligem Bruch; es schmilzt bei 250° C. zu einer öligen Flüssigkeit und verdampft nahe der Glühhitze, wobei ein kleiner Theil des Chlorürs zersetzt wird. An der Luft erhitzt giebt das Chlorür mehr oder weniger Zinnchlorid und Zinnoxyd; mit Salpeter, chlorsaurem Kali oder Quecksilberoxyd erhitzt zerfällt es ganz in der angegebenen Weise. Mit Schwefel erhitzt giebt es Zinnchlorid und Zinnsulfid. Es löst sich in Wasser und in Alkohol. Es absorbirt trockenes Ammoniakgas, und bildet dadurch beim Erhitzen $2\,SnCl.NH_3$.

Das Zinnchlorür ist sehr hygroskopisch; es verbindet sich leicht mit Wasser zu wasserhaltendem Zinnchlorür dem sogenannten Zinnsalz, $SnCl + HO$ nach Berzelius, $SnCl + 2\,HO$ nach Henry, und nach Marignac $SnCl + 3\,HO$; gewöhnlich hat das Salz 2 Aeq. Wasser. Das Salz wird im Grossen dargestellt durch Lösen von Zinn in concentrirter wässeriger Salzsäure und Abdampfen der klaren Lösung zur Krystallisation. Oder man lässt das feuchte Salzsäuregas auf granulirtes Zinn, welches in Steinzeugvorlagen enthalten ist, einwirken; es bildet sich hier sogleich eine concentrirte Zinnsalzlösung. Beim Lösen des Zinns kommt in Betracht, dass es sich leichter in Berührung mit Kupfer, Silber oder Platin (s. S. 970) löst, und dass so lange überschüssiges Zinn vorhanden ist, sich viele andere Metalle, Kupfer, Eisen, Wolfram u. s. w. nicht merkbar lösen; man nimmt daher die Lösung von Zinn in kupfernen Kesseln vor mit der Vorsicht, dass immer ungelöstes Zinn vorhanden ist. Das Abdampfen geschieht wieder unter Zusatz von granulirtem Zinn in Gefässen von Steinzeug oder in Zinnpfannen.

Das Zinnsalz bildet meistens weisse nadelförmige zuweilen grosse durchsichtige vierseitige nach Marignac monoklinische Krystalle. Es löst sich in einer gewissen Menge luftfreien Wassers vollständig; 1 Liter bei 15° C. einer gesättigten Lösung von Zinnchlorür hat ein specifisches Gewicht von 1,827 und enthält 1333,0 Grm. Zinnchlorür auf 494,0 Grm. Wasser (Michel und Kraft). Durch eine grössere Menge luftfreien Wassers wird ein Theil zersetzt, es löst sich Salzsäure, und es fällt ein Oxychlorür $SnO.SnCl + 2\,HO$ als milchweisses leichtes Pulver zu Boden; mit salzsäurehaltendem Wasser giebt es eine klare Lösung. Auch Weinsäure bewirkt eine klare Lösung von Zinnsalz, indem sich hier kein basisches Salz bilden kann; auf Zusatz von Salmiak löst es sich klar durch Bildung eines löslichen nicht zerlegbaren Doppelsalzes.

Ein wasserhaltendes Zinnchlorür $SnCl + 4\,HO$ wird in nadelförmigen leicht zerfliesslichen bei 50° C. schmelzenden Krystallen erhalten, wenn man eine Lösung von Zinnoxydul in gleichen Aequivalenten Zinnchlorid abdampft; Zinnoxyd bleibt dann in Zinnchlorid gelöst in der Mutterlauge:

$$2\,SnO + 2\,SnCl_2 + {}_xHO = 2(SnCl + 4\,HO) + SnCl_2.SnO_2 + n\,HO.$$

Das Zinnchlorür nimmt sehr leicht Sauerstoff auf, nach Löwenthal wirkt gewöhnlicher Sauerstoff beim Durchleiten auf Zinnchlorür nicht oxydirend; ebenso wirkt der in Wasser gelöste Sauerstoff nicht oxydirend; diese Oxydation erfolgt leicht bei Gegenwart auch nur geringer Mengen von Chamäleon oder chromsaurem Kali (Löwenthal) (vergl. unter Zinn, Erkennung und Bestimmung S. 976). War das Chlorür der Luft ausgesetzt, oder bringt man es mit lufthaltendem Wasser zusammen, so scheidet sich beim Lösen weisses basisches Chlorid (Zinnoxychlorid) ab, während die Lösung dann Zinnchlorid enthält; auch die anfangs klare Lösung von reinem Chlorür trübt sich an der Luft bald durch Aufnahme von Sauerstoff; durch Versetzen mit etwas metallischem Zinn und Salzsäure wird wieder reines Chlorür gebildet.

Bei der Oxydation des Zinnchlorürs an der Luft, oder bei der unvollständigen Fällung des Zinnchlorürs mit wässerigem Kali bildet sich wasserhaltendes Zinnoxychlorür $SnO . SnCl + 3HO$ ein weisses Pulver, das sich in Säuren löst, und bei der Rothglühhitze sich zersetzt, indem Wasser etwas Salzsäure und Zinnchlorür abdestilliren, während Zinnoxydul zurückbleibt.

Das Zinnchlorür wirkt stark reducirend, und wird deshalb vielfach als Reductionsmittel verwendet; es reducirt Gold- Silber- und Quecksilbersalze zu Metall; die Chloride von Eisen, Mangan und Kupfer zu Chlorür, die Chromsäure zu Chromoxyd, Wolframsäure wird zu blauem Wolframoxyd, Molybdänsäure zu blauem Oxyd; auch die höheren Oxyde von Blei, Wismuth u. s. w. werden dadurch zu Oxyd oder Oxydul reducirt; Indigo wird zu Indigweiss. Arsensäure giebt mit Zinnchlorür einen Niederschlag, der nach Schiff arsenigsaures Zinnoxyd $2SnO_2 . AsO_3$ ist. Ueberschüssiges Zinnchlorür reducirt die Arsensäure selbst zu Arsen. Auch manche Säuren wie Salpetersäure (zu Stickoxyd oder Stickoxydul) unterchlorige Säure (zu Chlor) und andere werden reducirt; schweflige Säure giebt bei Gegenwart von Salzsäure mit Zinnchlorür Zinnsulfid oder Schwefelwasserstoff neben Zinnchlorid, welche Reaction zur Erkennung von schwefliger Säure benützt werden kann (s. Bd. VII, S. 665). In Berührung mit Chlor, oder mit Salzsäure und Salpetersäure geht Zinnchlorür leicht in Zinnchlorid über.

Das Zinnchlorür kann ein Maass abgeben zur Bestimmung reducirbarer Körper wie Indigo, Kupferchlorid u. a. m. Mulder[1]) bestimmt die Quantitäten dieser Körper volumetrisch durch Zinnchlorür.

Das Zinnchlorür verbindet sich mit verschiedenen Chlormetallen zu meistens leicht krystallisirbaren Doppelsalzen.

Ammonium-Zinnchlorür: 1. $NH_4Cl . SnCl$. Die Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Salmiak mit Zinnfeile; am leichtesten wird sie durch Eindampfen einer gemischten Lösung von Chlorzinn mit Salmiak erhalten; nach Graham bilden sich zuweilen wasserfreie Krystalle, zuweilen solche mit 2 At. Wasser. Apjohn erhielt octaëdrische luftbeständige Octaëder $NH_4Cl . SnCl + HO$, (Rammelsberg erhielt rhombische Krystalle von der gleichen Zusammensetzung), die sauer reagiren, und deren wässerige Lösung sich beim Kochen trübt.

2. $2NH_4Cl . SnCl + 3HO$ bildet luftbeständige zu Büscheln

1) Scheik. Onderz III. deel, 1. stuk. 37; Jahresber. 1860, S. 618.

vereinigte Krystallnadeln, die durch Wasser zersetzt werden (Poggiale[1]).

Barium-Zinnchlorür und Strontium-Zinnchlorür haben die Zusammensetzung $BaGl.SnGl + 4HO$ und $SrGl.SnGl + 4HO$ (Poggiale).

Kalium-Zinnchlorür: $KGl . SnGl$. Das Salz wird wie das Ammoniumsalz dargestellt; es sollen wie bei diesem Krystalle von wasserfreiem Salz und von wasserhaltendem Salz mit 1, 2 oder 3 Aeq. HO erhalten werden.

Das Salz $KGl . SnGl + HO$ bildet nach Rammelsberg[2]) und nach Marignac[3]) rhombische Krystalle.

Zinnchlorür mit schwefelsaurem Zinnoxydul-Kali, $SnGl + 4(SnO . SO_3 . KO . SO_3)$, scheidet sich nach Marignac aus einer Mischung heisser und ziemlich concentrirter Lösungen von Zinnchlorür und schwefelsaurem Kali in kleinen glänzenden hexagonalen Krystallen ab; die Verbindung lässt sich aus Wasser ohne Zersetzung umkrystallisiren.

Das Zinnsalz wird in der Färberei und Druckerei vielfach verwendet (s. Zinnbeizen); es soll hier mit Zinkvitriol verfälscht vorkommen; es dient häufig als Reductionsmittel und wird als Antichlor (s. d. Art.) benutzt.

Zinnsesquioxyd.

Anderthalb-Chlorzinn. Formel: Sn_2Gl_3. Dieses dem Sesquioxyd entsprechende Chlorid ist nur in Lösung bekannt, welche durch Auflösen des Zinnsesquioxydhydrats in Salzsäure bei Abschluss der Luft erhalten wird. Die Lösung verhält sich im Wesentlichen wie eine Verbindung von Zinnchlorür mit Zinnchlorid.

Zinnchlorid.

Zweifach-Chlorzinn, Formel: $SnGl_2$. Die Verbindung war schon den älteren Chemikern bekannt; Libavius erwähnt dieses Körpers schon 1605 als *Liquor* s. *Spiritus argenti vivi sublimati* (nach der Darstellungsweise mit Quecksilberchlorid); später heisst sie gewöhnlich nach ihm *Spiritus fumans Libavii*, zuweilen auch *Fumigatorium perpetuum joviale*. Das wasserfreie Zinnchlorid kann durch Destillation von schwefelsaurem Zinnoxyd mit Chlornatrium, oder durch Destillation des wasserhaltenden Chlorids mit concentrirter Schwefelsäure (zur Bindung des Wassers) erhalten werden. Gewöhnlich wird es dargestellt durch Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Zinnfeile mit 4 bis 5 Thln. Quecksilbersublimat, oder durch Erhitzen von Zinnchlorür oder Zinnfeile in trockenem Chlorgas, wobei das Zinnchlorür sich in der kalt gehaltenen Vorlage sammelt. Bei dem aus Zinn und Chlor dargestellten Chlorid wird das freie Chlor durch Schütteln mit etwas Zinnfeile und Rectificiren entfernt.

Das Zinnchlorür ist farblos dünnflüssig, von 2,267 specif. Gewicht bei 0° C.; es raucht stark an feuchter Luft; es siedet bei 115° C. (bei 120° C. nach Dumas, bei 112° C. nach Andrews), das specifische Gewicht des Dampfes ist 9,20, die specifische Wärme des Dampfes ist für die Volumeinheit = 0,8639, für die Gewichtseinheit 0,0939 (Regnault); es leitet die Elektricität nicht.

1) Compt. rend. T. XX, p. 1180. — 2) Dessen Krystallogr. Chemie S. 211. — 3) Compt. rend T. LV, p. 650.

Das Zinnchlorid wirkt sehr ätzend; es zersetzt den Alkohol unter Bildung von Aether; es erhitzt sich mit Terpentinöl zuweilen bis zur Entzündung; es verwandelt Quecksilber in Quecksilberchlorür; durch starke Salpetersäure wird es zersetzt unter Bildung von Metazinnsäure; Schwefelwasserstoff zersetzt es beim Erwärmen theilweise unter Bildung von Zinnsulfid.

Das Zinnchlorid zieht sehr begierig Wasser aus der Luft an, und bildet Krystalle von wasserhaltendem Chlorid: $Sn\,Cl_2 + 3\,HO$ nach Casselmann. Wird das Zinnchlorid mit etwa $^1/_3$ Wasser gemischt so erstarrt es zu einer weichen schmelzbaren Masse der Zinnbutter; diese löst sich in überschüssigem Wasser und beim Eindampfen der Lösung bilden sich leicht zerfliessliche Krystalle $Sn\,Cl_2 + 5\,HO$, welche über Schwefelsäure 3 Aeq. Wasser verlieren (Lewy [1]). Diese Krystalle werden auch durch Abdampfen einer wässerigen Lösung von Zinnchlorid bis zum Krystallisiren erhalten. Eine Lösung von Zinnchlorid bildet sich beim Auflösen von gewöhnlichem Zinnsäurehydrat in Salzsäure; man stellt sie dar durch Behandeln von Zinnchlorürlösung mit Chlorglas, oder indem man Zinnchlorür mit Salzsäure versetzt und mit Salpetersäure behandelt. Zu dem sogenannten „salpetersauren Zinn" der Färber löst man metallisches Zinn in kaltgehaltenem Königswasser mit nicht zu viel Salpetersäure, weil sich sonst leicht Metazinnsäurehydrat abscheidet, allmälig auf. Diese Lösung von Chlorzinn wird in der Färberei zum Aviviren und zum Fixiren rother Farben gebraucht, und hat den alten Namen Composition, Physik oder Zinnsolution. Die gleiche Lösung wird erhalten durch Lösen von Zinn in Salzsäure zur Sättigung, Hinzumischen von einhalb so viel Salzsäure als zur Lösung verwendet war, neben etwas Schwefelsäure und Salpeter. Hierbei bildet sich dann auch immer etwas Chlorammonium; bei Anwendung von Salpetersäure allein ohne Salzsäure entsteht jedoch kein Ammoniaksalz. Das Zinnchlorid kann auch durch Oxydation von Zinnchlorür mit chlorsaurem Kali erhalten werden; beim Abdampfen dieser Lösung so wie der Lösung von Zinnchlorür mit Salpetersäure krystallisirt in zerfliesslichen Nadeln das Chlorid $Sn\,Cl_2 + 3\,HO$ (im Vacuum getrocknet bleibt $Sn\,Cl_2 + 2\,HO$), während die Mutterlauge Zinnoxydhydrat in Zinnchlorid gelöst enthält (Scheurer-Kestner [2]).

Das wasserfreie Zinnchlorid löst beim Erhitzen krystallisirbaren Schwefel (nicht den amorphen) gewöhnlichen Phosphor Jod und andere Körper in grosser Menge; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Brom und Schwefelkohlenstoff; ähnlich wie letzterer Körper ist Zinnchlorid ein Lösungsmittel für sehr viele Körper. Schwefel krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung in rhombischen Prismen (Gerardin [3]).

Wässeriges Zinnchlorid löst Zinnoxydul leicht, es bildet sich Zinnchlorür, welches beim Verdampfen krystallisirt als $Sn\,Cl + 4\,HO$ (s. S. 992) und in Lösung bleiben Zinnoxydhydrat in Zinnchlorid gelöst. Wird überschüssiges Zinnoxydul in wässerigem Zinnchlorid gelöst, so gesteht die Masse zu einem Brei von Zinnoxydhydrat, das Abfliessende enthält dann Zinnchlorür, welches beim Verdampfen in Verbindung mit Wasser $Sn\,Cl + 2\,HO$ krystallisirt (Scheurer-Kestner).

[1]) Compt. rend. T. XXI, p. 369. — [2]) Compt. rend. T. L, p. 50; Chem. Centralbl. 1860, S. 173. — [3]) Compt. rend. T. LI, p. 1057.

Das gelöste Zinnchlorid zeigt alle Reactionen der gewöhnlichen Zinnsäure, beim Verdampfen entweicht Wasser und dann Zinnchlorid; die concentrirte Lösung von Zinnchlorid ändert sich nicht merkbar; in der verdünnten Lösung bildet sich allmählig Salzsäure und Metazinnsäurehydrat, welches beim Verdampfen der Salzsäure zurückbleibt (vgl. Zinnsäurehydrat und Metazinnsäurehydrat S. 1040 u. 1041). Nach Casselmann scheidet sich beim hinreichenden Verdünnen ein Theil des Oxyds als gewöhnliches Zinnsäurehydrat ab. Beim Erhitzen von Zinnchlorid mit wenig Wasser in einem zugeschmolzenen Glasrohr scheidet sich reines amorphes Zinnoxyd ab (Senarmont).

Zinnchlorid verbindet sich auch mit vielen anorganischen und organischen Körpern. Trockenes Cyanwasserstoffgas wird von wasserfreiem Zinnchlorid absorbirt; es entsteht eine sehr flüchtige Verbindung, welche kleine farblose das Licht stark brechende Krystalle bildet, diese rauchen an feuchter Luft und zersetzen sich (Klein [1]).

Phosphorchlorid und Phosphorperchlorid lassen sich mit Zinnchlorid mischen. Durch Einwirkung eines der beiden Phosphorchloride auf die Verbindung von Zinnchlorid mit Schwefelchlorür, oder durch directe Einwirkung des Perchlorids auf Zinnperchlorid entsteht eine zwischen 200° und 220°C. in Krystallen sublimirbare Verbindung $2\,SnCl_2 \,.\, PCl_5$, die schnell zu einem amorphen Pulver zerfallen. An der Luft raucht der Körper und zieht rasch Feuchtigkeit an, worauf dann ohne Zersetzung der Verbindung sich wasserklare Krystalle bilden, welche durch weitere Wasseranziehung rasch zerfliessen. Das Zinnchlorid-Phosphorchlorid löst sich in etwas Wasser vollkommen, bei Zusatz von mehr Wasser scheidet sich phosphorsaures Zinnoxyd unvollständig ab als eine steife Gallerte von wechselnder Zusammensetzung (Casselmann [2]).

Eine Verbindung von Zinnchlorid mit Phosphoroxychlorid $2\,SnCl_2 \,.\, PO_2Cl_3$ bildet sich, wenn man Zinnchlorid und Phosphoroxychlorid in passendem Verhältniss zusammenbringt, oder wenn man letzteres auf Zinnchlorid-Schwefelchlorid $SnCl_2 \,.\, S_2Cl_4$ (s. unten) in geschlossenen Gefässen einwirken lässt; man erhält die Verbindung in deutlichen Krystallen von eigenthümlichem Geruch; sie schmelzen bei 55°C., und bleiben wenn stärker erhitzt beim Erkalten bei 15° bis 18°C. noch lange Zeit flüssig; sie sieden bei 180°C. und destilliren in ganz trockener Luft unverändert über (Casselmann [3]).

Auch Phosphorwasserstoff verbindet sich mit Zinnchlorid, die Verbindung ist nach Rose [4]) $3\,SnCl \,.\, H_3P$ (s. unter Phosphorwasserstoff Bd. VI, S. 483).

Stickoxyd wird von Zinnchlorid reichlich absorbirt; es bildet eine krystallinisch destillirbare Verbindung; an feuchter Luft oder in Berührung mit Wasser zerfällt sie in Stickoxydgas und Zinnchlorid (Kuhlmann [5]).

Nach Hampe [6]) wirkt Stickoxyd nur bei Gegenwart von freiem Sauerstoff auf Zinnchlorid; Untersalpetersäure oder salpetrige Säure werden vom Zinnchlorid absorbirt; die sich bildende gelbe Masse ent-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 85. — [2]) Ebendas. Bd. LXXXIII, S. 258. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 241; Bd. XCVIII, S. 216. — [4]) Poggend. Annal. Bd. XXIV, S. 159. — [5]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 319. — [6]) Ebend. Bd. CXXVI, S. 43.

hält neben Zinnoxyd eine gelbe krystallinische und sublimirbare Verbindung $3\,SnCl_2 . N_2O_4Cl_2$.

Eine Verbindung von Schwefelperchlorid mit Zinnchlorid $SnCl_2 . S_2Cl_4$ entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Zinnpersulfid (s. Bd. IX, S. 1048 u. unter Schwefelsuperchlorür Bd. VII, S. 457).

Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure wird von Zinnchlorid leicht absorbirt unter Bildung einer starren wasserfreien Masse (Rose[1]).

Zinnchlorid absorbirt Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Salzsäure; nach Dumas enthält die klare gelbliche Flüssigkeit Zinnbichlorosulfid $2\,SnCl_2 . SnS_2$; beim Erhitzen zerfällt es in flüchtiges Chlorid und zurückbleibendes Zinnsulfid.

Zinnchlorid bildet mit Aether eine krystallinische Verbindung $SnCl_2 . C_8H_{10}O_2$ (s. unter Aether 2. Aufl. Bd. I, S. 205). Mit Alkohol zersetzt es sich unter Bildung von Aether Aethylchlorür und Zinnoxyd (s. unter Alkohol Bd. I, S. 482). Mit Oxaläther entsteht ein krystallisirbarer Körper $2\,SnCl_2 . C_{12}H_{10}O_8$, der durch Wasser zerlegt wird unter Abscheidung von Oxaläther (Lewy[2]). Auch mit vielen Nitrilen[3]) entstehen krystallisirbare Verbindungen so mit Acetonitril, Propionitril, Capronitril, Benzonitril u. a.

Von den Verbindungen des Zinnchlorids sollen hier noch die mit Ammoniak und mit Chloralkalimetallen besprochen werden.

Ammoniak-Zinnchlorid, $NH_3 . SnCl_2$ oder H_3SnNCl_2, d. i. Stannammoniumchlorid. Das trockene Zinnchlorid absorbirt reichlich Ammoniakgas unter starker Erhitzung; die weisse pulverige Masse wird nach der Sättigung mit Ammoniakgas sublimirt. Die Verbindung ist krystallinisch und gelblichweiss; sie lässt sich unverändert auch in Wasserstoff sublimiren; sie löst sich in kaltem Wasser; aus der wässerigen Lösung krystallisirt beim Verdampfen im Vacuum das Stannammoniumchlorid unverändert; lässt man die wässerige Lösung stehen, so gelatinisirt sie nach einigen Tagen, beim Erhitzen sogleich; auch Schwefelsäure scheidet eine Gallerte ab, die auf Zusatz von mehr Wasser sich wieder löst.

Phosphorwasserstoff zersetzt die Verbindung nicht in der Kälte, beim Erwärmen unter Entwickelung von Ammoniak (Rose[4]).

Nach Grouvelle und Persoz[5]) absorbirt das Zinnchlorid zwei Atome Ammoniak und ist daher $2\,H_3N . SnCl_2$; ob ein Theil des Ammoniaks hier fester gebunden ist als der andere, bleibt weiter zu untersuchen.

Das Zinnchlorid verhält sich den Alkalimetallchloriden und Erdalkalimetallchloriden gegenüber elektronegativ; es bildet damit Doppelsalze (Chlorostannate), die durch Verdampfen der gemischten Lösungen beider Chloride dargestellt und zum Theil in gut ausgebildeten Krystallen erhalten werden.

Ammonium-Zinnchlorid, $NH_4Cl . SnCl_2$. Dieses Salz bildet sich beim Vermischen concentrirter Lösungen von Zinnchlorid und Salmiak; es scheidet sich dabei als krystallinisches Pulver ab; beim Verdunsten weniger concentrirter Lösungen scheidet es sich in grösseren

[1]) Poggend. Annal. Bd. XLIV, S. 320. — [2]) Compt. rend. T. XXI, p. 371. — [3]) Henke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 272. — [4]) Poggend. Annal. Bd. XXIV, S. 163. — [5]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIV, p. 322.

luftbeständigen regelmässigen Octaëdern oder Cubooctaëdern ab. Das Salz bildet sich auch bei Darstellung von Musivgold (aus Zinn Schwefel und Salmiak s. S. 1048) und sublimirt hierbei in durchsichtigen Octaëdern. Die Krystalle lösen sich in 3 Thln. Wasser von 14° C.; eine concentrirte Lösung zersetzt sich nicht beim Kochen; eine verdünntere zersetzt sich dabei unter Abscheidung von Zinnoxydhydrat, bei Gegenwart von Farbstoffen vereinigen sich diese hierbei mit dem Zinnoxyd, daher dient das Salz als Beizmittel (s. unten). Beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht Zinnchlorid und es sublimiren dann weisse blätterige Krystalle (Wittstein).

Das Ammonium-Zinnchlorid wird in der Kattundruckerei verwendet bei Herstellung rother Farben und hat hiervon den Namen Pinksalz (von dem Englischen *pink*, hellroth) erhalten (s. S. 990).

Das Pinksalz dient bei rothen Farben vortheilhaft statt der sauren Lösung von Zinnchlorid (Composition der Färber), es hat vor diesen den Vorzug, dass es nicht freie Säure enthält. Nach Runge werden vielleicht bei dem Tafeldruck die Pinksalztafelfarben die Thonbeiztafelfarben verdrängen, da die Farbstoffe in Pinksalzlösung löslich sind; die Pinksalztafelfarben sollen überdies reiner und klarer erscheinen als Thonbeizenfarben, da die Zersetzung und Abscheidung der Farbstoffe aus der Zinnlösung erst durch die Anziehung der Faser erfolgt, nicht wie bei den Thonbeizenfarben durch das Verdampfen einer flüchtigen Säure (Essigsäure). Baumwolle und Seide nehmen die Zinnbeizenfarben am leichtesten auf, doch auch Leinwand nimmt sie gut an (Runge). Bei der Anwendung von Pinksalzfarben ist aber der Uebelstand, dass mit einer Pinksalzlösung verdünnt werden muss, weil beim Verdünnen mit Wasser Zersetzung eintritt, dadurch werden die Kosten wesentlich gesteigert (Rammelsberg).

Kalium-Zinnchlorid: $K€l . Sn€l_2$. Das Salz wird ähnlich wie das Ammoniumsalz dargestellt; oder man schmilzt gleiche Atome Zinnsäure und Kalihydrat und löst in Salzsäure. Das Salz krystallisirt in Octaëdern, die luftbeständig sind; sie lösen sich in Wasser und werden beim Erhitzen zersetzt (Bolley und Lewy).

Magnesium-Zinnchlorid, $Mg€l . Sn€l + 5HO$, krystallisirt in Rhomboëdern (Lewy).

Natrium-Zinnchlorid: $Na€l . Sn€l_2 + 5HO$. Das Salz wird wie das Kaliumsalz dargestellt; es krystallisirt in rhombischen Blättchen, die in kalter Luft beständig sind, in warmer Luft verwittern (Bolley). Wittstein hat das Salz in wasserfreien Würfeln erhalten, die an der Luft zerfliessen.

Die Verbindungen von Chlorbarium, Chlorcalcium und Chlorstrontium sind krystallisirbar, und haben nach Lewy die Formeln: $Ba€l . Sn€l_2 + 5HO$; $Ca€l . Sn€l + 5HO$; und $Sr€l . Sn€l_2 + 5HO$.

Fe.

Zinnchlorojodür s. S. 1002.

Zinnchlorosulfid s. unter Zinnchlorid S. 997.

Zinncyanide. Diese Verbindungen sind noch nicht mit Sicherheit bekannt; wird Zinnchlorür oder Zinnchlorid mit Cyankalium gefällt, so entstehen weisse Niederschläge, wie es scheint von Zinnoxydulhydrat oder Zinnoxydhydrat; zugleich bleibt etwas Zinn im Cyan-

kalium gelöst. Auch Zinnsulfür löst sich in geringer Menge im Cyankalium. Zinnchlorür zersetzt sich bei Zusatz von Cyanquecksilber, es entwickelt sich Blausäure und Zinnoxydhydrat mit Quecksilber fällt nieder.

Zinnerz, Zinnstein, Kassiterit, Kornisch Zinnerz, pyramidales Zinnerz, *Etain oxidé*, *Cassitérite*, *Oxide of Tin*, SnO_2, mit etwas Eisen nach den Analysen von Klaproth [1]) des von Alternon in Cornwall und Schlackenwald in Böhmen, von Berzelius [2]) des von Finbo bei Fahlun in Schweden, von Vauquelin [3]) und Collet-Descotils [4]) des fasrigen aus Mexiko, von Mallet [5]) des aus der Grafschaft Wicklow in Irland, von Bergemann [6]) des fasrigen von Xeres in Mexiko. Das Zinnerz krystallisirt quadratisch und bildet vorherrschend die Combination des quadratischen Prisma ∞P mit einer stumpfen quadratischen Pyramide P, deren Endkanten 121° 35′ und deren Seitenkanten 87° 17′ messen; die Krystalle sind mehr oder minder kurz prismatisch bis nadelförmig, auch pyramidal, meist noch combinirt mit anderen Gestalten, wie mit der nächst stumpferen quadratischen Pyramide $P\infty$, deren Endkanten = 133° 26′ und deren Seitenkanten = 67° 59′ sind, mit dem quadratischen Prisma $\infty P \infty$, octogonalen Prismen und Pyramiden. Häufig sind Zwillinge, nach $P\infty$ verwachsen, wobei die Hauptaxen unter nahe 112° geneigt sind, und die Zwillingsbildung sich mehrfach wiederholt (Zinnzwitter). Ausser in auf- und eingewachsenen Krystallen und körnigen Krystalloïden (Zinngraupen) findet es sich auch derb mit krystallinisch-körniger Absonderung bis dicht, eingesprengt, selten fasrig (Holzzinnerz, Holzzinn), in eckigen Stücken, Geschieben und losen Körnern (Seifenzinn, Zinnsand). Es ist unvollkommen spaltbar parallel ∞P und $\infty P \infty$, der Bruch ist muschlig, uneben bis splittrig. Es ist vorherrschend braun bis schwarz, gelb, gelblichroth, grau, selten farblos, hat Demant- bis Wachsglanz, ist undurchsichtig bis durchscheinend, spröde, hat weissen bis hellbraunen Strich, die Härte = 6,0 bis 7,0, das specif. Gewicht = 6,8 bis 7,0. In Säuren ist es unlöslich, vor dem Löthrohre unschmelzbar, reducirt sich auf Kohle in der Reductionsflamme nach längerem Blasen leichter mit Soda zu Zinn; reagirt mit den Flüssen oft auf Eisen und Mangan.
K.

Zinnerz, pyramidales, syn. Zinnerz.

Zinnfahlerz, syn. Stannin.

Zinnfluoride. Das Zinn verbindet sich auch mit Fluor in den zwei Verhältnissen wie mit Chlor und Brom; das Zinnfluorür ist SnF, das Zinnfluorid SnF_2.

Zinnfluorür.

Einfach-Fluorzinn. Formel: SnF. Zinn wird von wässeriger Flusssäure nicht merkbar gelöst. Die Auflösung von Zinnoxydul in wässeriger Flusssäure giebt beim Abdampfen Zinnfluorür in kleinen glänzenden undurchsichtigen Säulen von süsslich herbem Geschmack;

[1]) Dessen Beiträge Bd. II, S. 245. — [2]) Schweigg. Journ. Bd. XVI, S. 256. — [3]) N. Journ. d. Chem. Bd. V, S. 231. — [4]) Annal. de chim. T. LIII, p. 268. — [5]) Journ. Dubl. geol. Soc. T. IV, p. 272. — [6]) Leonh. Jahrb. f. Min. 1857, S. 395.

sie sind sehr sauer; beim Erhitzen an der Luft nimmt das Fluorür Sauerstoff auf und bildet Zinnoxyfluorid SnOF oder $SnO_2 . SnF_2$.

Nach Unverdorben wird Zinnchlorür durch gelöstes Fluorammonium gefällt; der Niederschlag bildet metallischglänzende glimmerartige Blättchen, die in Kalilauge löslich sind.

Zinnfluorid.

Zweifach-Fluorzinn. Formel: SnF_2. Das Zinnfluorid wird in Auflösung erhalten aus Zinnsäurehydrat und wässeriger Flusssäure; die Lösung gerinnt beim Erhitzen wie Eiweiss; sie giebt beim Verdampfen keine Krystalle; an der Luft abgedampft verliert sie Flusssäure, wobei sich ein unlösliches basisches Salz bildet. Ein solches Oxyfluorid bildet sich auch beim Erhitzen des Zinnfluorürs an der Luft (siehe oben) (Berzelius).

Das Zinnfluorid bildet mit den vielen Metallfluoriden krystallisirbare Doppelverbindungen Fluorstannate $MF . SnF_2$, proportional den zinnsauren Salzen $MO . SnO_2$, welche mit den entsprechenden Fluorsilicium-Verbindungen und Fluortitanverbindungen isomorph sind; sie sind von Marignac[1]) dargestellt, und chemisch wie krystallographisch untersucht.

Marignac betrachtet den Isomorphismus der Verbindungen als einen Beweis, dass das Fluorsilicium SiF_2 entsprechend sei dem Zinnfluorid $= SnF_2$, dass dann die Kieselsäure natürlich auch SiO_2 und Si, daher $= 14$ sei.

Ammonium-Zinnfluorid: $NH_4F . SnF_2$. Wird durch Einwirkung von Flusssäure auf zinnsaures Ammoniak erhalten, besser durch doppelte Zersetzung von Fluorzinnblei oder Fluorzinnsilber mit schwefelsaurem Ammoniak oder Chlorammonium. Die Krystalle, selten deutlich, sind rhomboëdrische Combinationen, stets Zwillinge, häufig complicirte Verwachsungen derselben.

Die Verbindung giebt mit Fluorammonium versetzt beim Abdampfen $2 NH_4F . SnF_2$ in deutlichen rhombischen Combinationen.

Barium-Zinnfluorid, $BaF . SnF_2$, wird durch Fällen von Zink-Zinnfluorid mit Chlorbarium als schwerlöslicher Niederschlag erhalten; bei langsamem Abkühlen einer wenig concentrirten Lösung oder beim freiwilligen Verdunsten bildet sich ein Salz $BaF . SnF_2 + 3 HO$ in monoklinometrischen Krystallblättchen.

Wird die Lösung des Salzes nahe bei Siedehitze eingedampft, so scheidet sich wasserfreies Salz in mikroskopischen undeutlichen Krystallen ab.

Blei-Zinnfluorid, $PbF . SnF_2 + 3 HO$, krystallisirt nur schwierig deutlich in dünnen perlmutterglänzenden Blättchen, welche isomorph dem Bariumsalz mit 3 Aeq. Krystallwasser sind. Das Salz bildet leicht übersättigte Lösungen, welche dann zu warzenförmigen Krystallmassen erstarren. Beim Umkrystallisiren aus Wasser zersetzt das Salz sich unter Abscheidung von Bleifluorid.

Calcium-Zinnfluorid, $CaF . ZnF . 2 HO$, bildet monoklinometrische Krystalle.

Kadmium-Zinnfluorid, $CdF . SnF + 6 HO$, ist isomorph mit dem Magnesiumsalz.

Kalium-Zinnfluorid: $KF . SnF_2 + HO$. Eine Lösung von

[1]) Annal. d. mines. [5.]; T. XV, p. 221; Jahresber. 1858, S. 144; 1859, S. 110.

zinnsaurem Kali giebt mit Flusssäure gesättigt und abgedampft blätterige Krystalle, welche sich in 2,3 Thln. siedendem Wasser und in 15 bis 16 Thln. Wasser von 18° C. lösen.

Zuweilen wird ein dem vorigen gleich zusammengesetztes Salz in körnigen Krystallen, rhombischen Pyramiden, erhalten, besonders beim Umkrystallisiren mit Zusatz eines Tropfens Flusssäure: diese lösen sich in 3 Thln. kochendem Wasser und 27 Thln. Wasser von 18° C.

Das Kaliumsalz verliert das Krystallwasser erst über 100° C.; in der Rothglühhitze schmilzt es unter Verlust von Fluorwasserstoff.

2. Saures Salz, $3 KF . HF . 2 SnF_2 = 2 (KF . SnF_2) + KF . HF$, krystallisirt in nadelförmigen monoklinometrischen Combinationen.

Kupfer-Zinnfluorid, $CuF . SnF_2 + 4 HO$, krystallisirt in luftbeständigen blauen monoklinometrischen Combinationen.

Lithium-Zinnfluorid, $LiF . SnF_2 + 2 HO$, bildet selten deutliche Krystalle von monoklinometrischer Form, meistens nur krystallinische Krusten oder undeutliche mikroskopische Krystalle.

Magnesium-Zinnfluorid, $MgF . SnF_2 + 6 HO$, krystallisirt in hexagonalen luftbeständigen Combinationen.

Mangan-Zinnfluorid, $MnF . SnF_2 + 6 HO$, bildet blassrothe glänzende an der Luft allmälig mattwerdende Krystalle; es ist isomorph mit dem Magnesiumsalz.

Natrium-Zinnfluorid, $NaF . SnF_2$, ist nicht in bestimmbaren Krystallen erhalten; es löst sich in 18 bis 19 Thln. Wasser von 20° C.

Nickel-Zinnfluorid, $NiF . SnF_2 + 6 HO$, ist isomorph mit dem Magnesiasalz.

Strontian-Zinnfluorid, $SrF . SnF_2 + 2 HO$, bildet kleine monoklinometrische Krystalle.

Silber-Zinnfluorid: $AgF . SnF_2 + 4 HO$. Die Krystalle sind undeutlich, sie schmelzen schon unter 100° C.; das Wasser geht aber erst bei höherer Temperatur zugleich mit Flusssäure fort.

In übersättigter Lösung des Doppelsalzes bildeten sich rectanguläre Tafeln eines wahrscheinlich wasserärmeren Doppelsalzes.

Zink-Zinnfluorid, $ZnF . SnF_2 + 6 HO$, ist isomorph mit dem Magnesiumsalz, leicht löslich in Wasser. *Fe.*

Zinnfolie s. unter Zinn S. 971 und unter Zinn Gewinnung S. 988.

Zinnglanz, syn. Stannin.

Zinngraupen s. unter Zinnerz.

Zinngraupen, weisse, syn. Scheelit.

Zinnjodide. Es giebt zwei Jodide, das dem Oxydul proportionale Zinnjodür $Sn I$, und das dem Oxyd analoge Zinnjodid $Sn I_2$. Die Existenz eines Zinnsesquijodid $Sn_2 I$ ist noch zweifelhaft; eine Lösung von Jod in Jodkalium (1 At. Jod auf 2 At. Jodkalium) fällt die Zinnchloridlösung nicht; beim Abdampfen scheidet sich ein gelbes Pulver ab, ob dieses das Sesquijodid ist, ist nicht weiter untersucht (Boullay).

Zinnjodür.

Einfach-Jodzinn. Formel: SnI. Diese Verbindung lässt sich auf trockenem wie auf nassem Wege darstellen. Erhitzt man gleiche Aequivalente Zinnfeilspäne und Jod (1 Thl. Zinn auf 2 Thln. Jod), so findet beim Schmelzen des Jods eine heftige Einwirkung statt; die durchsichtige krystallinische Masse, früher für Zinnjodür gehalten, ist ein Gemenge von Zinnjodür mit Zinnjodid und freiem Zinn; das letztere lässt sich leicht trennen; man erhitzt dazu die Masse für sich hinreichend stark um alles Zinnjodid zu sublimiren, oder man setzt hierbei etwas metallisches Zinn hinzu; es bleibt dann rothes krystallinisches Zinnjodür zurück. Zinnjodür entsteht auch, wenn man Zinn in concentrirter Chlorkalium oder Chlorammoniumlösung mit Jod zusammenbringt.

Auf nassem Wege stellt man das Jodür dar, indem zu einer warmen concentrirten Lösung von Zinnchlorür etwas Jodkalium in geringem Ueberschuss gesetzt wird; beim Erkalten krystallisirt Zinnjodür in gelbrothen nadelförmigen Krystallen.

Man erhält Zinnjodür auch durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf Zinn oder Zinnchlorür.

Nach Dünhaupt bilden sich glänzende gelbrothe Prismen von Zinnjodür, wenn man ziemlich concentrirte Jodwasserstoffsäure mit Stanniolstreifen Tage lang in gelindem Sieden erhält, oder in einem zugeschmolzenen Glasrohr einige Stunden auf 120° bis gegen 150° C. erhitzt (Wöhler [1]). Wird Zinn mit Jodamyl einige Zeit auf 180° C. erhitzt, so bildeten sich theils gelbrothe Quadratoctaëder theils glänzende schwefelgelbe Prismen, die an der Luft schnell gelbroth wurden; diese Verbindungen sind nicht näher untersucht.

Das Zinnjodür schmilzt bei Abschluss der Luft zu einer dunkelrothen krystallinischen Masse, die ein zinnoberrothes Pulver giebt. Das Jodür ist wenig in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser löslich, und wird dadurch nicht zersetzt. Eine Lösung von Jodzinn bildet sich auch beim Erhitzen von Zinn mit Jod und Wasser.

Wird das Zinnjodür bei Zutritt von Luft erhitzt, so sublimirt Zinnjodid und es bleibt Zinnoxydul zurück. Das Zinnjodür ist in wässerigem Zinnchlorür löslich.

Ueberschüssiges Wasser zersetzt das Zinnjodür; es bildet sich etwas Jodwasserstoff, das sich löst, und Zinnoxydul, welches mit unzersetztem Zinnjodür zu basischem Jodür oder Oxyjodür vereinigt zurückbleibt; nach Personne [2]) haben die Oxyjodüre verschiedene Zusammensetzung; er untersuchte vier solcher Zinnjodüre: SnI . 2SnO; SnI . SnO; 2 SnI . SnO; 3 SnI . SnO. Diese Verbindungen sind gelb pulverförmig, sie werden durch viel Wasser zersetzt.

Wird eine wässerige Lösung von Zinnchlorür mit Jod versetzt, so scheidet sich Zinnjodür ab, während die Lösung Zinnchlorid, Zinnchlorür und Zinnjodür enthält; beim Verdampfen der Lösung krystallisirt Zinnchlorojodür SnCl . SnI in strohgelben Krystallen, welche nicht flüchtig sind und von Wasser zersetzt werden unter Abscheidung von Zinnjodür (Henry).

100 Thle. Zinnjodür absorbiren nach Rammelsberg [3]) 20 Thle.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 374. — [2]) Compt. rend. T. LIV, p. 216; Chem. Centralbl. 1862, S. 786. — [3]) Poggend. Annal. Bd. XLVIII, S. 169.

Ammoniakgas; die Verbindung ist weiss, im reinen Zustande wahrscheinlich H_3N . SnI oder $H_3SnN.I$, d. i. Stannammoniumjodür.

Das Zinnjodür verbindet sich mit den Jodüren der Alkalimetalle und der Erdalkalimetalle; diese Verbindungen werden direct erhalten durch Mischen der betreffenden Lösungen, oder indem man Zinnchlorürlösung mit überschüssiger Lösung des betreffenden Jodmetalls mischt; diese Doppeljodüre sind krystallisirbar; sie werden durch Wasser zersetzt, wobei sich ähnliche Zinnoxyjodüre wie aus Zinnjodür und Wasser bilden (s. oben); diese Doppeljodüre müssen daher aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Ammonium-Zinnjodür, NH_4I . SnI, wird durch Versetzen von concentrirter Zinnchlorürlösung mit überschüssigem Jodammonium erhalten; es bildet grünlich gelbe Nadeln, welche Wasser zerlegen unter Auflösung des Jodammoniums (Boullay).

Nach Personne bildet sich auch ein Salz $NH_4I . 2 SnI + 3 HO$.

Kalium-Zinnjodür: KI . 2 SnI. Concentrirte Lösungen von Zinnchlorür und Jodkalium gestehen beim Mischen durch Bildung gelblicher seidenglänzender Nadeln, welche sich aus Weingeist umkrystallisiren lassen; wenig Wasser entzieht ihnen das Jodkalium, Jodzinn zurücklassend. In Chlorgas erhitzt bildet sich Zinnchlorid und Chlorkalium unter Abscheidung von Jod (Boullay).

Personne hat auch ein Salz KI . 2SnI + 3 HO dargestellt.

Natrium-Zinnjodür, NaI . 2 SnI, bildet blassgelbe durch Wasser zersetzbare Krystalle.

Auch Jodbarium und Jodstrontium bilden mit Zinnjodür krystallisirbare Doppelsalze.

Zinnjodid.

Zweifach-Jodzinn. Formel: SnI_2. Diese Verbindung ist von Berzelius und von Henry dargestellt, später von Personne untersucht. Beim Erhitzen von Zinn mit Jod bildet sich leicht Zinnjodid; beim Erhitzen eines Gemenges von Zinnfeile und Jod in zugeschmolzenen Röhren erfolgte die Verbindung bei 50° C. unter Lichtentwickelung; es bildet sich Zinnjodid; waren die Elemente zu gleichen Aequivalenten genommen, so bleibt metallisches Zinn beigemengt. Das Jodid lässt sich vom Jodür, wenn es beigemengt sein sollte, immer durch seine grössere Flüchtigkeit trennen. Es bildet sich auf nassem Wege bei Einwirkung von Jod auf Zinnchlorür, oder durch Auflösen von Zinnsäurehydrat in Jodwasserstoffsäure (Berzelius).

Das sublimirte Zinnjodid bildet gelbrothe Octaëder von 4,696 specifischem Gewicht; es schmilzt bei 146° C., erstarrt bei 142° C., sublimirt bei 180° C. und siedet bei 295° C.

Das Zinnjodid wird durch Wasser zersetzt, beim Kochen damit zerfällt es vollständig in Jodwasserstoff und Zinnoxydhydrat; es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol, wie es scheint bilden sich hierbei Verbindungen.

Das Zinnjodid verbindet sich weder mit Zinnoxydhydrat noch mit den Jodiden der Alkalimetalle; es absorbirt leicht trockenes Ammoniakgas; zuerst entsteht ein gelber Körper: $3 H_3N . 2 SnI_2$; bei weiterer Aufnahme von Ammoniak entstehen weisse Körper: $2 NH_3 . SnI_2$ und $3 NH_3 . 2 SnI_2$ (Personne). *Fe.*

Zinnjodosulfid s. unter Zinnsulfid S. 1048.

Zinnkies, syn. Stannin.

Zinnkupferglanz, syn. Stannin.

Zinnkupfergrün s. Zinnsaures Kupferoxyd S. 1043.

Zinnlegirungen. Das Zinn lässt sich mit vielen Metallen legiren, die Legirungen zeigen zum Theil neben der Ductilität des Zinns eine grosse Härte; geringe Mengen von Zinn genügen oft der Legirung besondere Eigenschaften zu ertheilen.

Zinn und Antimon s. bei Antimon (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 79) und Britanniametall (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 454).

Matthiessen hat das specifische Gewicht solcher Legirungen bestimmt:

	gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
$SnSb_6$	6,739	6,752	Sn_2Sb	6,929	6,984	$Sn_{20}Sb$	7,208	7,234
$SnSb_4$	6,747	6,770	Sn_4Sb	7,023	7,082	$Sn_{40}Sb$	7,276	7,262
$SnSb_2$	6,781	6,817	Sn_6Sb	7,100	7,133	$Sn_{100}Sb$	7,279	7,281
$SnSb$	6,844	6,889	$Sn_{10}Sb$	7,140	7,186	$Sn_{200}Sb$	7,284	7,287

Zinn und Arsen. Arsen verbindet sich beim Erhitzen leicht mit Zinn. Die Masse ist weiss hart und spröde, blätterig, strengflüssiger als Zinn; bei einem grossen Gehalt an Arsen löst sich das Arsen-Zinn nicht in Salzsäure, bei geringerem Arsengehalt löst es sich unter Entwickelung von Arsenwasserstoff, während arsenreiches Zinn zurückbleibt (Soubeiran).

Zinn und Blei. Diese Legirungen sind wichtig wegen der vielfachen Benutzung statt reinen Zinns als Loth u. s. w. (s. unter Bleilegirungen 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 96). Calvert und Johnson[1]) haben die Wärmeleitungsfähigkeit solcher Legirungen untersucht; die des Silbers = 1000 gesetzt ist sie bei Sn_5Pb = 385 und nimmt mit steigendem Bleigehalt ab, so dass sie bei $SnPb_5$ = 299 ist.

Nach Matthiessen ist das specifische Gewicht der Legirungen:

	gef.	ber.		gef.	ber.
Sn_6Pb	7,927	7,948	$SnPb_2$	10,080	10,136
Sn_4Pb	8,188	8,203	$SnPb_4$	10,590	10,645
Sn_2Pb	8,779	8,781	$SnPb_6$	10,815	10,857
$SnPb$	9,400	0,474			

Bolley[2]) giebt das specifische Gewicht und den Schmelzpunkt solcher Legirungen an:

	specif. Gew.	Schmelzpunkt.		specif. Gew.	Schmelzpunkt.		specif. Gew.	Schmelzpunkt.
Sn_4Pb	8,234	187°C.	Sn_3Pb_2	9,038	210°C.	$SnPb_2$	10,052	270°C
Sn_3Pb	8,409	181	$SnPb$	9,433	235	$SnPb_3$	10,331	283
Sn_2Pb	8,726	197	Sn_2Pb_3	9,797	246	$SnPb_4$	10,596	292

Man hat früher angegeben, dass verdünnte Säuren wie Essig u. dergl. aus einer Blei-Zinnlegirung, die nicht zu viel Blei enthält, nur Zinn lösen; nach Pleischl[3]) wird gleichzeitig immer Blei gelöst; nach ihm fällt auch Blei aus Zinnoxydulsalzlösung reichlich Zinn; das Zinn fällt dagegen das Blei nicht aus seinen Lösungen; und Zinn behält in

[1]) Compt. rend. T. XLVII, p. 1069; Dingl. polyt. Journ. Bd CLII, S. 125.
[2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 217; Jahresber. 1861, S. 279.
[3]) Wiener Akad. Ber. Bd. XLIII, S. 555; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXIV, S. 200.

Lösungen von salpetersaurem Blei oder Zinn seinen Metallglanz und es löst sich nichts davon auf. Kletzinsky [1]) dagegen behauptet wieder, dass verdünnte Säure aus Zinn-Bleilegirungen, welche weniger als 30 Proc. Blei enthalten, dieses Metall nicht lösen; alkalische Flüssigkeiten lösen Blei selbst nicht, wenn die Lösung 70 Proc. davon enthält. Auch bei Einwirkung von Kochsalzlösung löst sich aus bleihaltendem Zinn merkbar Blei (Reichelt [2]).

Zinn und Blei mit Antimon. Zinn-Antimonlegirung wird durch Zusatz von Blei spröde. Eine Legirung von Zinn Antimon und Blei giebt bei der Behandlung mit Salpetersäure neben Zinnoxyd Antimonoxydnitrat oder antimonsaures Blei; wird dieses Gemenge nach dem Auswaschen bei 120°C. getrocknet und dann in Salzsäuregas erhitzt, so verflüchtigt sich Antimonchlorid und Zinnchlorid, während Bleichlorid zurückbleibt (Tookey [3]).

Zinn und Eisen. Beim Glühen von Zinn und Eisen soll sich neben eisenhaltendem Zinn (22 Zinn auf 1 Eisen), welches härter als Zinn und magnetisch ist, eine weisse strengflüssige Legirung von 2 Thln. Eisen und 1 Thl. Zinn bilden. Beim wiederholten Destilliren von Zinnamalgam in einer gusseisernen Retorte hatte sich eine Legirung Fe_3Sn gebildet, welche theils in Stücken auf dem Zinn schwamm, theils sich als teigartige nadelförmige Masse zu Boden absetzte; durch Erhitzen mit Salzsäure oder mit Salpetersäure von anhängendem Zinn befreit bildet dieses Zinn-Eisen glänzende quadratische Nadeln, spröde, von 8,7 specif. Gewicht; es schmilzt bei Weissglühhitze, rostet nicht an feuchter Luft, Salpetersäure oder Salzsäure wirken auch beim Erhitzen nicht auf diese Legirung ein; Salpetersalzsäure löst sie beim Kochen; an der Luft erhitzt verbrennt sie (Lassaigne [4]).

H. Deville und Caron [5]) stellten eine Zinn-Eisenlegirung $FeSn$ dar; sie krystallisirt aus der Lösung in überschüssigem Zinn in breiten glänzenden Blättern; von Salzsäure wird sie wenig angegriffen.

Nöllner [6]) fand in dem beim Lösen von ostindischem Zinn in Salzsäure bleibenden Rückstand eine Legirung $FeSn_2$ in kleinen schwarzen anscheinend quadratischen Säulen; sie haben das specifische Gewicht 7,446 sind nicht magnetisch, schmelzen bei Weissglühhitze und werden dann vom Magnet gezogen, sind fast unlöslich in Salzsäure oder Salpetersäure, lösen sich aber in Königswasser, an der Luft erhitzt verbrennen sie mit Funkensprühen.

Beim Absaigern von Zinn ward eine Legirung von 92 Thln. Zinn und 8 Thln. Eisen in hellgrauen feinen Nadeln (Combination zweier quadratischer Prismen) von 7,534 specif. Gewicht erhalten (Rammelsberg).

Zinn mit Eisen und Wolfram s. S. 1008.

Zinn und Gold. Zinn vermindert wesentlich die Dehnbarkeit des Goldes. 11 Thle. Gold mit 1 Thl. Zinn ist feinkörnig blassgelb, wenig streckbar von 17,307 specif. Gewicht (Hatchett). Die Zinn-Goldlegirungen sind meistens sehr geneigt zur Krystallisation; von den Legirungen Sn_2Au und Sn_3Au konnten Krystalle nicht erhalten werden; bei Zusatz von etwas mehr Zinn (Sn_4Au) trennt sich die Schmelze in eine schwere schmelzbare Masse mit glasigem Bruch, und in eine

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. CVIII, S. 337. — [2]) Bayr. Kunst- u. Gewerbebl. 1863, S. 684; Würtemb. Gewerbebl. 1864, S. 143. — [3]) Chem. Centralbl. 1863, S. 872. — [4]) Journ. de chim. méd. T. VI, p. 609. — [5]) Compt. rend T. XLVI, p. 764; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 55. — [6]) Annal. d. Chem und Pharm. Bd. CXV, S. 233.

leichte schmelzbare krystallinische Masse (Matthiessen und v. Bose[1]).

Beim Fällen von Goldchlorid mit überschüssigem Zinnchlorür in concentrirten Lösungen fällt Zinn-Gold als ein schwarzbraunes Pulver nieder, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt.

Matthiessen hat die specifischen Gewichte einiger Gold-Zinnlegirungen bestimmt:

$Sn_{100}Au$	7,441	7,446	Sn_8Au	8,931	8,951	Sn_2Au	10,794	10,885
$Sn_{30}Au$	7,801	7,786	Sn_6Au	9,405	9,407	Sn_2Au	11,833	11,978
$Sn_{18}Au$	8,118	8,092	Sn_5Au	9,715	9,743	$SnAu$	14,243	14,028
$Sn_{12}Au$	8,470	8,452	Sn_4Au	10,168	10,206	$SnAu_2$	16,367	15,913

Zinn und Iridium. Iridium schmilzt bei heftiger Rothglühhitze mit 4 Thln. Zinn zu einer mattweissen harten krystallisirbaren Legirung zusammen (Berzelius). Die Legirung $IrSn_2$ (54,6 Zinn auf 45,4 Iridium) krystallisirt in Würfeln, welche durch Königswasser nicht verändert werden.

Zinn und Kalium. Beim Glühen von Zinn oder Zinnoxyd mit Weinstein bildet sich Kalium haltendes Zinn; beide Metalle lassen sich auch leicht zusammenschmelzen. Kalium haltendes Zinn ist spröde und zersetzt das Wasser.

Zinn und Kadmium. Von verschiedenen Legirungen von Zinn und Kadmium hat Matthiessen das specifische Gewicht untersucht:

Sn_6Cd	7,434	7,456	$SnCd_2$	8,139	8,137
Sn_4Cd	7,489	7,524	$SnCd_4$	8,336	8,335
Sn_2Cd	7,690	7,687	$SnCd_6$	8,432	8,424
$SnCd$	7,904	7,905			

Nach Rudberg schmilzt die Legirung Sn_2Cd bei 173,8° C.

Zinn und Kobalt geben eine etwas dehnbare Legirung.

Zinn und Kupfer. Aus diesen beiden Metallen besteht die Bronze der Alten (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 454) das Geschütz- oder Kanonenmetall (Bd. III, S. 457) die Glockenspeise (Bd. III, S. 628) und das Spiegelmetall (Bd. VII, S. 93).

Rieffel[2]) betrachtet die Legirungen $Sn_{48}Cu$, $Sn_{24}Cu$, $SnCu$, $SnCu_{24}$, $SnCu_{48}$, $SnCu_{72}$ und $SnCu_{96}$ als chemische Verbindungen; die Legirung SnCu bildet grosse stahlgraue harte und brüchige Blättchen gegen 400° C. schmelzend; alle Legirungen zeigen sich dichter als es die Rechnung nach dem arithmetischen Mittel ergiebt.

Als Hüttenproduct fand sich $CuSn_2$ (21,3 Kupfer auf 77,6 Zinn) in gelblich-weissen sechsseitigen Prismen von 7,53 specif. Gewicht (Miller[3]).

Ein anderes Hüttenproduct von Schlackenwald Cu_3Sn_7 (18,9 Kupfer auf 80,8 Zinn) bildete weisse äusserlich goldgelb angelaufene halb geschmeidige sechsgliedrige Prismen von 6,994 specif. Gewicht (Rammelsberg[4]).

Calvert und Johnson[5]) haben das Wärmeleitungsvermögen (Silber zu 1000) für Legirungen von Kupfer und Zinn bei Sn_5Cu zu 396 bei $SnCu = 415$ gefunden.

Calvert, Johnson und Lowe[6]) haben die relative Ausdehnung der Kupfer-Zinnlegirungen bestimmt: $Sn_5Cu = 138,1$; $SnCu$ 118,1; $SnCu_4 = 111,8$; $SnCu_{152}$ 98,3; $SnCu_{25} = 105,0$

[1]) Philosoph. Transact. 1860, p. 170; Journ. für prakt. Chem. Bd. LXXXIV, S. 319. — [2]) Compt. rend. T. XXXVII, p. 450. — [3]) Poggend. Annal. Bd. CXX, S. 55. — [4]) Ebend. S. 54. — [5]) Jahresber. 1858, S. 111. — [6]) Jahresber. 1861, S. 1.

Zinn mit Kupfer und Antimon ist manches Britanniametall und das Lagermetall von Dawrence (s. unter Antimonlegirungen 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 79).

Zinn, Kupfer und Blei im Verhältniss von 1 : 3 : 1 fand Souchay in einem altrömischen Metallspiegel.

Zinn mit Natrium bildet sich beim Glühen von Zinn mit Seife, oder beim Zusammenschmelzen beider Metalle; die Legirung verhält sich wie die Kaliumlegirung.

Zinn und Nickel giebt eine harte spröde Legirung.

Zinn und Palladium lassen sich zu gleichem Theil zu einer grauweissen Legirung zusammenschmelzen; sie ist spröde weicher als Stabeisen von feinkörnigem Bruch und 8,175 specif. Gewicht. Eine Legirung von 1 Thl. Palladium mit 6 Thln. Zinn hinterlässt beim Behandeln mit Salzsäure glänzende Krystallblättchen von $Pd_3 Sn_2$.

Zinn und Platin. Beide Metalle schmelzen unter Feuererscheinung zusammen. 1 Thl. Platinschwamm mit 2 Thln. Zinn giebt ein zinnweisses sprödes Metall von blätterigem Gefüge. Gleiche Theile von Platin und Zinn bilden eine harte spröde ziemlich schmelzbare Legirung.

Eine Legirung von 12 Thln. Zinn mit 1 Thl. Platin ist noch etwas streckbar. Wird 1 Thl. Platin mit 6 Thln. Zinn zusammengeschmolzen und die langsam erkaltete Masse mit Salzsäure ausgezogen, so bleibt eine Legirung $Sn_3 Pt_2$ in zierlichen Aggregaten von Würfeln (vielleicht Rhomboëder mit Winkeln von nahe 90°) zurück (Deville und Debray).

Zinn, Platin, Iridium geben mit etwas Rhodium (47,3 Zinn; 32,0 Platin; 19,5 Iridium; 1,2 Rhodium) eine krystallisirbare Legirung entsprechend der Formel $(Pt Ir Rh)_2 Sn_3$, die durch Salzsäure nicht verändert wird.

Zinn und Quecksilber s. Zinnamalgam unter Amalgam 2. Aufl. Bd. I, S. 653. Matthiessen hat das specifische Gewicht solcher Legirungen bestimmt:

	gef.	ber.
$Sn_2 Hg$	9,362	9,282
$Sn Hg$	10,369	10,313
$Sn Hg_2$	11,456	11,373

Zinn, Quecksilber und Blei s. 2. Aufl. Bd. I, S. 653.

Zinn, Quecksilber und Gold als Robertson's Zahnkitt s. unter Amalgam 2. Aufl. Bd. I, S. 654.

Zinn, Quecksilber und Kadmium s. 2. Aufl. Bd. I, S. 654.

Zinn und Rhodium, RhSn, bildet eine schwarze krystallinisch glänzende Masse.

Zinn und Ruthenium. Wird 1 Thl. des letzteren Metalls mit 10 bis 15 Thln. Zinn im Kohlentiegel geschmolzen, so bleibt beim Behandeln der erkalteten Masse mit Salzsäure eine krystallisirbare Verbindung $Rn Sn_2$ (33 Thle. Ruthenium auf 67 Zinn).

Zinn und Silber s. unter Silber Bd. VII, S. 958. Matthiessen hat das specifische Gewicht solcher Legirungen bestimmt:

	gef.	ber.		gef.	ber.		gef.	ber.
$Sn_{36} Ag$	7,421	7,404	$Sn_6 Ag$	7,963	7,858	$Sn Ag$	9,507	9,086
$Sn_{18} Ag$	7,551	7,507	$Sn_4 Ag$	8,223	8,017	$Sn Ag_2$	9,953	9,285
$Sn_{12} Ag$	7,666	7,603	$Sn_2 Ag$	8,828	8,543			

Zinn und Wismuth s. unter Wismuthlegirungen (S. 729). Nach Rudberg schmilzt $Sn_3 Bi_4$ bei 136° C.

Zinn, Wismuth und Antimon s. unter Wismuthlegirungen S. 729.

Zinn, Wismuth, Antimon und Blei ist das Queensmetall s. unter Antimonlegirungen 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 79.

Zinn, Wismuth, Antimon und Kupfer kommt als Britanniametall vor (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 454).

Zinn, Wismuth, Blei und Kadmium ist die Wood'sche leichtflüssige Metalllegirung (s. unter Wismuthlegirungen Bd. IX, S. 729).

Zinn, Wismuth und Quecksilber ist das als Musivsilber benutzte Amalgam (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 654).

Zinn, Wismuth, Blei und Quecksilber Amalgam der leichtflüssigen Metalllegirungen (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 653).

Zinn, Wolfram und Eisen. Manches käufliche Zinn enthält Wolfram und Eisen (s. S. 969). Beim Absaigern von unreinem Altenberger Zinn auf den Pauschheerd bleibt das Dörnererz oder die Dörner (*crasses d'étain*); Rammelsberg fand darin 72,5 Zinn, 1,0 Wolfram und 26,4 Eisen. In den Härtlingen von Altenberg, welche sich in den Vorheerden der Schachtöfen als weisse Legirung abgeschieden hatte, fand Berthier 32,2 Zinn, 64,1 Eisen und 1,6 Wolfram.

Zinn und Zink s. bei Zinklegirungen (s. S. 932).

Zinn, Zink und Blei. Nach Rudberg schmilzt Sn_9Pb_2Zn bei 168° C. und zeigt nur diesen einen Erstarrungspunkt, während alle anderen Legirungen der drei Metalle neben diesem noch ein oder zwei höhere Erstarrungspunkte zeigen.

Zinn, Zink, Blei und Kupfer s. unter Zinklegirungen S. 934.

Fe.

Zinnober, syn. **Quecksilbersulfuret, krystallisirtes** (s. Bd. VI, S. 793).

Zinnober, grüner. Mit diesem wenig passenden Namen werden verschiedene grüne Farben, die weder Kupfer noch Arsen enthalten, bezeichnet, so das Kobaltgrün oder Rinmann's Grün (s. Bd. VI, S. 875), besonders auch verschiedene Gemenge von Chromgelb mit Berlinerblau, Gemenge welche einfach durch Mischen der Farben oder zweckmässig so dargestellt werden, dass man ein Gemenge von Blutlaugensalz und chromsaurem Kali mit einem Gemenge von essigsaurem Eisenoxyd und essigsaurem Blei fällt. Nach Vogel[1]) kann man auch das Berlinerblau mit Wasser und etwas Oxalsäure (s. unter Berlinerblau 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 968) lösen, diese Lösung mit gelöstem chromsauren Kali mengen, und die grüne Lösung mit essigsaurem Blei (will man Bleisalze vermeiden, so nimmt man essigsauren Baryt) fällen. Es lassen sich die verschiedensten Nüancen von Grün durch Abänderung der Verhältnisse von Gelb und Grün darstellen.

Fe.

Zinnober, natürliches; peritome Rubinblende, Mercurblende, Cinnabarit, Minium, *Mercure sulfuré, Cinabre, Sulphuret of Mercury*, HgS, nach den Analysen von Klaproth[2]) des japanesischen und des von Neumärktel in Krain, von John[3]) des japanesischen, von Schnabel[4]) des krystallisirten von der Grube Merkur bei Silberg unweit Olpe in

[1]) Neues Jahrb. d. Pharm. Bd. XVIII, S. 3. — [2]) Dessen Beiträge Bd. IV, S. 17 u. 19. — [3]) Chem. Unters. Bd. I, S. 252. — [4]) Rammelsberg's Handb. d. Mineralchem. S. 55.

Westphalen und des krystallinischen von Hohensolms bei Wetzlar, von A. Bealey [1]) des von Neu-Almaden in Californien, von Moschellandsberg und von Wolfstein in der bayerischen Pfalz. Der Zinnober krystallisirt hexagonal rhomboëdrisch und seine Krystalle, vorherrschend rhomboëdrisch bis tafelförmig, sind oft sehr flächenreich, aber gewöhnlich sehr klein und selten. Gewöhnlich findet er sich derb und eingesprengt, krystallinisch körnig bis dicht, erdig (Zinnobererde) und als Anflug oder Gesteinsmassen innig als Pigment durchdringend. Er ist ziemlich vollkommen spaltbar parallel den Flächen des hexagonalen Prisma ∞R, hat unebenen bis splittrigen und erdigen Bruch. Er ist cochenilleroth, zum Theil ins Bleigraue geneigt, zum Theil bis scharlachroth (der erdige) wie der Strich, demantartig glänzend bis matt, halbdurchsichtig bis undurchsichtig. Die Härte ist = 2,0 bis 2,5 und das specif. Gewicht = 8,0 bis 8,2. Im Glaskolben erhitzt wird er dunkel und sublimirt sich vollständig. Die unreinen Varietäten hinterlassen Rückstände, welche oft organische Stoffe enthalten, dann schwarz erscheinen und an der Luft verbrennen. In Betreff der organischen Beimengungen ist zu erwähnen, dass zu Idria in Krain, wo der Zinnober auf Lagern von bituminösem Schieferthon, Brandschiefer, Idrialin und Sandstein in Kalkstein vorkommt, sich das sogenannte Quecksilberlebererz (Lebererz) findet, ein inniges Gemenge von Zinnober und Idrialin mit Kohle und erdigen Theilen. Dasselbe ist dunkel kochenilleroth bis schwarz, undurchsichtig, unvollkommen metallisch glänzend und hat das specif. Gewicht = 6,8 bis 7,3. Es ist dicht oder bildet rundliche Stücke mit krummschaliger Absonderung (Korallenerz), die auf den Absonderungsflächen glänzen und für vererzte Muscheln gehalten wurden. Beim Zerschlagen und Reiben entwickelt es bisweilen hepatischen Geruch und wurde Stinkzinnober oder Quecksilber-Schwefellebererz genannt. *K.*

Zinnobererde ist erdiger Zinnober.

Zinnoberspath, der krystallisirte und krystallinische Zinnober.

Zinnoxyd syn. **Zinnsäure** (S. 1036).

Zinnoxyde. Wir kennen drei Oxyde, das Zinnoxydul SnO, das Zinnoxyd oder die Zinnsäure SnO_2 (s. S. 1036) und das intermediäre Zinnsesquioxyd Sn_2O_3.

Zinnoxydul.

Das niedrigste Oxyd des Zinn. Formel: SnO. Dieses Oxyd wird durch Erhitzen von oxalsaurem Zinnoxydul bei Abschluss der Luft erhalten (Liebig). Gewöhnlich stellt man es aus dem Hydrat oder aus Zinnchlorür dar.

Wird das aus Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natron gefällte Oxydulhydrat nach dem Auswaschen und Trocknen bei höchstens 80° C. in einer Retorte in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Wasserstoff zum Glühen erhitzt, so bildet sich braunes oder schwarzes Oxydul. Otto hat beobachtet, dass das Oxydulhydrat zuweilen schon auf dem Filter oder an den Wänden der Glasgefässe, wo es mit einem Glasstab gerieben wird, sich in schwarzes Oxydul verwandelt.

Wird das Zinnoxydulhydrat mit weniger wässerigem Alkali als

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LV, S. 234.

zur Lösung erfordert wird gekocht, so verwandelt es sich in kleine schwarze glänzende Krystalle von reinem Zinnoxydul (Fremy [1]).

Auch durch Fällen von Zinnchlorür mit Ammoniak und Kochen des gefällten Oxydulhydrats mit überschüssigem Ammoniak soll sich wasserfreies Oxydul bilden (Gay-Lussac).

Nach Sandall [2]) löst man Zinn in wässeriger Salzsäure, dampft die Lösung in Berührung mit Zinn ein, bis geschmolzenes Zinnchlorür bleibt; nach Entfernung des metallischen Zinns mengt man das Chlorür mit 1 Aeq. oder mehr krystallisirtem kohlensauren Natron, und erhitzt das Gemenge bis es schwarz geworden ist; es wird dann mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Das Zinnoxydul bildet so dargestellt blauschwarze Krystalle, nach Nordenskiöld sind sie regulär $\infty O . \infty O \infty$, von 6,1, nach Berzelius von 6,66 specif. Gewicht; zuweilen geben sie ein mehr grünbraunes Pulver. Werden die Kryställe auf 258° C. erhitzt, so decrepitiren sie, schwellen auf, und zerfallen zu olivengrünen weich anzufühlenden Blättchen. Diese zweite Modification scheint dieselbe zu sein wie sie durch Erhitzen von Zinnoxydulhydrat mit Ammoniak erhalten wird. Eine dritte Modification erhält man, wenn man Zinnchlorür mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt, und eine kleine Menge der Flüssigkeit in einer Schale rasch eindampft; es bildet sich mennigrothes Zinnoxydul, das beim Zerreiben ein braunes Pulver giebt; am schönsten roth werden einzelne am oberen Rand der Schale eintrocknende Tropfen. Dampft man aber grössere Mengen der Flüssigkeit ein, so bildet sich schwarzbraunes Zinnoxydul (Fremy [3]). Das rothe Zinnoxydul soll auch erhalten werden, wenn Zinnoxydulhydrat mit essigsaurem Zinnoxydul, welches ein wenig freie Säure enthält und das specifische Gewicht von 1,06 hat, bei 56° C. digerirt wird. Das Zinnoxydul scheidet sich in schweren harten Krystallkörnern aus, welche zerrieben ein grünbraunes Pulver geben (Roth [4]).

Das Zinnoxydul verbindet sich mit Säuren zu Salzen (s. d. Art. S. 1012); mit kaustischem Kali gekocht zerfällt es und giebt Zinn und zinnsaures Kali. An der Luft bleibt das Oxydul bei gewöhnlicher Temperatur unverändert; beim Erhitzen verwandelt es sich leicht in Oxyd; trocken lässt es sich mit einem glühenden Körper entzünden, und verbrennt dann auch zu Zinnoxyd.

Durch Wasserstoff oder Kohle wird es in der Glühhitze reducirt; vor dem Löthrohr mit Soda (besser unter Zusatz von Cyankalium) erhitzt giebt es ein Metallkorn. Chlor verwandelt es beim Erhitzen in Zinnchlorid und Zinnoxyd, Schwefel damit geglüht giebt Zinnsulfid und schweflige Säure.

Zinnoxydulhydrat. Beim Fällen der Zinnoxydulsalze mit überschüssigem kohlensauren Kali fällt weisses Zinnoxydulhydrat, $2Sn.HO$, nieder; das Hydrat löst sich in Säuren wie in Alkalien viel leichter als das wasserfreie Oxydul; in Ammoniak ist es aber nicht löslich. Beim Kochen mit Wasser so wie mit wässerigen Alkalien, und beim gelinden Erhitzen für sich geht es in wasserfreies Oxydul über; an der Luft nimmt es allmälig Sauerstoff auf und geht in Oxydhydrat

[1]) Berzelius' Jahresber. Bd. XXIV, S. 133 u. Bd. XXV, S. 172; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 460. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIV, S. 254; vergl. Böttger: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 87. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 460; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 262. — [4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 214.

über. Beim Kochen mit concentrirter Kalilauge zersetzt es sich, indem sich zinnsaures Alkali löst, und metallisches Zinn sich abscheidet.

In Berührung mit sauerstoffhaltenden Körpern wirkt Zinnoxydulhydrat, da es sich leicht oxydirt, reducirend, es reducirt viele Metalloxyde theils zu Metall (Silber), theils zu niedrigeren Oxyden (Eisenoxydul u. a.); es wirkt auch auf andere Körper reducirend, und verhält sich in dieser Beziehung wie Zinnchlorür (s. d. Art. S. 993).

Das Verhalten von Zinnoxydulhydrat zu Kupferoxyd ist ausführlich untersucht. Wenn eine Lösung von Zinnoxydul in kohlensaurem Alkali mit einer alkalischen Kupferoxydlösung (aus Kupfervitriol, Weinsäure und kohlensaurem Natron) versetzt wird, so entsteht zuerst ein fleischfarbener (Kupferoxydul und Zinnoxydul), bei mehr Kupfervitriol ein rother Niederschlag, der Kupferoxydul und Zinnsäure enthält (Lenssen). Wenn Lösungen von Zinnoxydul und Kupferoxyd in kaustischem Alkali mit einander gemischt werden, so fällt Kupferoxydul mit Zinnsäure nieder.

Bei überschüssiger Zinnoxydullösung bildet sich eine gelbliche Flüssigkeit, aus welcher beim Erhitzen sich ein schwarzes Pulver absetzt von der Zusammensetzung $Cu_2O \,.\, 3SnO \,.\, SnO_2 + 5HO$; beim Trocknen erhält die Verbindung einen Stich ins Grüne, bei 100° C. verliert sie 2 Aeq. Wasser; an der Luft erhitzt oxydirt sie sich unter Feuererscheinung und enthält dann Zinnsäure und Kupferoxydul.

Wird eine kochende Lösung von Zinnoxydul in kaustischem Alkali mit wenig einer alkalischen Kupferoxydlösung versetzt, so setzt sich ein schweres schwarzes Pulver ab, welches unter dem Polirstahl Metallglanz annimmt; dieser Körper enthält 79,1 Proc. Kupfer auf 14,8 Zinn; er enthält danach 10 At. Cu auf 1 At. Sn und 3 At. O; er scheint daher eine Kupfer-Zinnlegirung zu sein mit etwas Kupferoxydul oder Zinnoxydul gemengt (Lenssen).

Das Zinnoxydulhydrat verbindet sich leicht mit Säuren zu Zinnoxydulsalzen (s. d. Art. S. 1012).

Zinnsesquioxyd.

Formel: Sn_2O_3. Dieses intermediäre Oxyd, von Fuchs entdeckt, wird als Hydrat erhalten, wenn man säurefreies Zinnchlorür in Lösung mit frischgefälltem Eisenoxydhydrat kocht; es scheidet sich Zinnsesquioxydhydrat ab, während Eisenchlorür in Lösung bleibt:

$$2\,SnCl + Fe_2O_3 = Sn_2O_3 + 2\,FeCl.$$

Oder man versetzt mit Ammoniak gesättigtes überschüssiges Zinnchlorür mit Eisenchloridlösung, welche mit Ammoniak bis zum anfangenden Niederschlag versetzt ist; man digerirt das Gemenge in einem damit gefüllten Kolben bei 50° bis 60° C., wo das Zinnsesquioxydhydrat sich absetzt.

Nach Berzelius wird das Zinnsesquioxydhydrat auch erhalten, wenn man eine Lösung von gleichen Aequivalenten Zinnchlorür und Zinnchlorid mit Ammoniak fällt.

Das Zinnsesquioxydhydrat ist schleimig grauweiss, von Eisen meistens gelblich; nach dem Trocknen bildet es gelbe durchscheinende Körner, welche im Kohlensäurestrom erhitzt schwarzbraunes wasserfreies Sesquioxyd hinterlassen.

Das Zinnsesquioxydhydrat löst sich in Salzsäure, und auch in wässerigem Ammoniak; die Löslichkeit in Ammoniak unterscheidet das

Sesquioxydhydrat vom Oxydulhydrat; man hat sie als einen Beweis dafür angesehen, dass es eine eigenthümliche Oxydationsstufe und nicht zinnsaures Zinnoxydul $SnO \cdot SnO_2$ sei; doch lässt sich dem Verhalten nach diese Verbindung auch als ein solches Zinnsalz ansehen, in welchem die lösliche Modification der Zinnsäure enthalten ist. Die Lösung des Sesquioxyds in Salzsäure giebt mit Goldlösung einen purpurfarbenen Niederschlag von Goldpurpur. Salze des Zinnsesquioxydes sind noch nicht dargestellt. *Fe.*

Zinnoxydsalze. Das Zinnoxyd verhält sich Säuren gegenüber jedenfalls nur wie eine äusserst schwache Base; das gewöhnliche Zinnoxyd löst sich in Säuren; und die Metazinnsäure bildet mit Säuren in Wasser lösliche in Säuren aber unlösliche Verbindungen. Diese Verbindungen der beiden Zinnoxyde sind so leicht zersetzbar, dass man sie kaum als salzartige Verbindungen betrachten kann. Wenn man das Zinnoxyd als Base ansieht, so ist es eine zweisäurige Base. Die neutralen Zinnoxydsalze werden aus den Zinnoxydulsalzen erhalten durch Zufügung von 1 At. Säure und 1 At. Sauerstoff. Diese Lösungen sind sehr sauer; reine und kohlensaure Alkalien fällen daraus Zinnoxydhydrat, welches die dem gewöhnlichen Zinnsäurehydrat charakteristischen Reactionen zeigt in seinem Verhalten gegen reine und kohlensaure Alkalien, Schwefelsäure, Zinnchlorür u. s. w. (vergl. S. 1038).

Schwefelwasserstoff fällt aus den sauren Lösungen gelbes Zinnsulfid, welches sich in Ammoniak und in Schwefelammonium leicht löst.

Goldchlorid fällt Zinnoxydlösungen nicht.

Zink und Kadmium scheiden aus den Lösungen zuerst etwas metallisches Zinn ab, dann aber fällt gelatinöses Zinnoxydhydrat.

Die Verbindungen von Metazinnsäure mit Säuren sind wenig bekannt, hauptsächlich ist die Verbindung mit Salzsäure untersucht. Die Verbindung ist unlöslich in Säuren, löslich in Wasser, die wässerige Lösung gerinnt beim Erhitzen, Alkalien scheiden Metazinnsäurehydrat ab, welches sich nur schwierig in überschüssigem Alkali löst; das Verhalten gegen Salpetersäure (unlöslich), gegen salpetersaures Silberoxyd und Ammoniak (welches hier Metazinnsäure ungelöst lässt), gegen Schwefelsäure, gegen Weinsäure und Ammoniak (s. S. 1040), und gegen Galläpfelaufguss charakterisirt weiter die Metazinnsäure. Schwefelwasserstoff fällt gewöhnliches Zinnsulfid, welches sich in Ammoniak und Schwefelammonium löst. Zink und Kadmium scheiden etwas Zinn ab, hauptsächlich Metazinnoxydhydrat. Goldchlorid bewirkt keine Fällung.

Zinnoxydul s. unter **Zinnoxyde** (S. 1009).

Zinnoxydulsalze. Das Zinnoxydul ist eine einsäurige ziemlich starke Base; es bildet mit Säuren die Zinnoxydulsalze; diese werden dargestellt durch Auflösen von Zinn von Zinnoxydul oder dessen Hydrat in verdünnten Säuren. Die Salze sind farblos oder gelblich, wenn nicht die Säure gefärbt ist, sie röthen Lackmus und schmecken unangenehm metallisch. Sie nehmen leicht noch Sauerstoff auf, schon an der Luft; in Berührung mit sauerstoffreichen Körpern wirken sie reducirend (s. unten). An der Luft erhitzt verlieren sie die Säure, wenn diese flüchtig ist, und hinterlassen Zinnoxyd.

Die Zinnoxydulsalze werden durch kaustisches Kali und Natron weiss gefällt; der Niederschlag von Oxydulhydrat löst sich leicht in überschüssigem Alkali, beim Kochen der concentrirten Lösungen schei-

det sich wasserfreies Zinnoxydul (s. S. 1009) ab. Ammoniak und die kohlensauren Alkalien fällen auch weisses Oxydulhydrat, das sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht wieder löst. Phosphorsaures Natron bernsteinsaures und benzoësaures Kali fällen weisses Oxydulsalz; Jodkalium giebt einen gelbweissen Niederschlag, der sich in überschüssigem Jodkalium nicht löst, aber in Salzsäure wie in kaustischem Kali löslich ist, und unter günstigen Umständen sich in rothes Zinnjodür (s. S. 1002) verwandelt. Cyankalium giebt einen weissen gelatinösen im Ueberschuss nicht löslichen Niederschlag. Ferrocyankalium giebt einen weissen gelatinösen in Salzsäure löslichen Niederschlag von Zinnferrocyanür; Ferridcyankalium giebt einen weissen Niederschlag von Zinnferridcyanür. Eine Lösung von Ferridcyankalium mit etwas Eisenchlorid versetzt giebt auf Zusatz von Zinnoxydulsalz Berlinerblau.

Schwefelammonium fällt braunschwarzes Zinnsulfuret, das sich in verdünnten Säuren nicht löst, auch nicht in reinem Einfach-Schwefelammonium, leicht in Ammoniumpolysulfuret; Schwefelwasserstoff fällt aus neutralen und sauren Lösungen braunschwarzes Zinnsulfuret. Kaliumpolysulfuret giebt einen leberbraunen Niederschlag, der sich allmälig heller färbt, und zuletzt gelb und wahrscheinlich zu Zinnsulfid wird.

Lösungen der Salze von Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chromsäure u. s. w. werden durch Zinnoxydulsalze reducirt, es bildet sich Eisenoxydul, Kupferoxydul oder Chromoxyd; aus Quecksilberchloridlösung fällt Zinnoxydulsalz zuerst Quecksilberchlorür, welches bei mehr Zinnoxydulsalz zu metallischem Quecksilber wird. Kohlensaurer Baryt fällt schon in der Kälte Zinnoxydulhydrat. In gelöstem Goldchlorid geben Zinnoxydulsalze einen braunen oder purpurfarbenen Niederschlag (Goldpurpur) besonders wenn sie gleichzeitig etwas Zinnoxydsalz enthalten. Aus Silber- und Platinsalzen fällen Zinnoxydulsalze das Metall; selenige Säure wird zu Selen reducirt. Zink und Kadmium scheiden aus Zinnoxydullösungen metallisches Zinn baumförmig ab (Zinnbaum, *Arbor Jovis*).

Vor dem Löthrohr mit Soda (leichter wenn mit Soda und Cyankalium) auf Kohle erhitzt geben die Zinnoxydulsalze in der Reductionsflamme ein weiches dehnbares Zinnkorn.

Eine Lösung von Zinnchlorür in 1 Thl. warmem Wasser giebt mit wenig chlorsaurem Kali (12 Aeq. des Zinnsalzes auf 1 Aeq. Chlorat) eine klare stark gefärbte Flüssigkeit, welche auf Zusatz von salpetersaurem Bleioxyd eine rothe Lösung giebt, die nach Ordway Zinnsesquioxyd enthält. Durch kohlensaures Blei kann die Hälfte der Säure gesättigt werden ohne dass Zinnoxyd sich abscheidet. Wird das Zinnchlorür mit mehr chlorsaurem Kali (1 Aeq. auf 6 Aeq. Zinnsalz) versetzt, so ist die Lösung farblos; kohlensaures Blei kann $^2/_3$ der Säure sättigen ohne Abscheiden von Zinn; durch Zusatz von etwas Zinnchlorür wird die Lösung roth, nach Ordway durch Bildung von Zinnsesquioxyd (Ordway [1]). *Fe.*

Zinnpausche, Zinnpauschheerd s. unter Zinn Gewinnung S. 986.

Zinnphosphoret, s. Phosphorzinn unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 298.

[1]) Sillim. Amer. Journ. [2.] Vol. XXIII, p. 220; Jahresber. 1857, S. 222.

Zinnradicale; organische Organozinnverbindungen. Das Zinn vereinigt sich mit den Alkoholradicalen in mehreren Verhältnissen zu eigenthümlichen Verbindungen, welche theils den Charakter metallartiger Radicale zeigen, theils als gesättigt betrachtet werden müssen, insofern sie keine weiteren Elemente aufzunehmen vermögen. Man kennt solche Verbindungen mit Methyl, Aethyl und Amyl.

Die ersten dieser Verbindungen wurden etwa gleichzeitig von Löwig und Frankland dargestellt, wenigstens erschienen die Publicationen darüber zur nämlichen Zeit. Die einfachsten hierher gehörigen Verbindungen, deren Zusammensetzung sicher festgestellt ist, entsprechen in ihren Formeln dem Zinnoxydul, Zinnsesquioxyd und Zinnoxyd, wie folgende Zusammenstellung zeigt, worin wir das Atom des Zinns durch $Sn_2 = 118$ Gew.-Thln. bezeichnen.

Zinnoxydul $Sn_2\,O_2$	entspricht dem	Zinnäthyl $Sn_2\,(C_4\,H_5)_2$
Zinnsesquioxyd $Sn_2\,O_3$	» »	Zinnsesquiäthyl $Sn_2\,(C_4\,H_5)_3$
Zinnoxyd $Sn_2\,O_4$	» »	Zinnbiäthyl $Sn_2\,(C_4\,H_5)_4$
		Zinnäthylchlorür $Sn_2\,(C_4\,H_5)_2\,.\,Cl_2$
		Zinnsesquiäthylchlorür $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$

Ausser diesen und analog zusammengesetzten Verbindungen hat Löwig noch eine grosse Anzahl von Zinnäthylverbindungen beschrieben, zu denen keine entsprechenden Verbindungen unter den unorganischen Zinnverbindungen bekannt sind, nämlich:[1])

Acetstannäthyl . .	$Sn_4\,(C_4\,H_5)_3$
Aethstannäthyl . .	$Sn_4\,(C_4\,H_5)_5$
Unbenannt	$Sn_6\,(C_4\,H_5)_4$

und die polymeren Radicale:

Methylenstannäthyl	$Sn_2\,(C_4\,H_5)_2$
Elaylstannäthyl . .	$Sn_4\,(C_4\,H_5)_4$

welche sämmtlich mit 1 Aeq. Chlor oder Brom, Jod sich vereinigen sollen.

Von dem Methylenstannäthyl und Aethylenstannäthyl hat indessen Strecker es wahrscheinlich gemacht, dass sie mit dem Zinnäthyl identisch sind, und dass die von Löwig als Elaylstannäthyljodür und Methylenstannäthyljodür bezeichneten Verbindungen Oxyjodüre des Zinnäthyls (Stannäthyl) sind. Ebenso hat Strecker die Vermuthung ausgesprochen, dass die Aethstannäthylsalze Doppelsalze von Zinnsesquiäthyl- und Zinnäthylverbindungen seien. Wir werden daher diese Verbindungen zuletzt beschreiben und zunächst uns mit den einfacheren zusammengesetzten Verbindungen beschäftigen.

Zinnäthyle.

Von den Stannäthylverbindungen[2]) sind am genauesten folgende untersucht:

[1]) Die Nomenclatur Löwig's geht davon aus, diese Verbindungen den Kohlenwasserstoffen analog zusammengesetzt zu betrachten, wenn man den Kohlenstoff durch Zinn, den Wasserstoff durch Aethyl ersetzt denkt.

Dem Methylen $C_2\,H_2$ entspricht das Methylenstannäthyl $Sn_2\,(C_4\,H_5)_2$, dem Elayl $C_4\,H_4$ das Elaylstannäthyl $Sn_4\,(C_4\,H_5)_4$, dem Aethyl $C_4\,H_5$ das Aethstannäthyl $Sn_4\,(C_4\,H_5)_5$ u. s. w.

[1]) Bukton, Chem. Gaz. 1858; p. 415; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S.

Zinnäthyl (Stannäthyl) . .	$(C_4H_5)Sn$	oder	$(C_4H_5)_2Sn_2$
Zinsesquiäthyl (Methstannäthyl)	$(C_4H_5)_3Sn_2$	„	$(C_4H_5)_6Sn_4$
Zinnbiäthyl	$(C_4H_5)_2Sn$	„	$(C_4H_5)_4Sn_2$

Die zwei ersten geben mit den Halogenen, mit Sauerstoff, Schwefel, und anderen Elementen Verbindungen, von welchen wir beispielsweise anführen:

Zinnäthyloxyd . .	$(C_4H_5)SnO$	oder	$(C_4H_5)_2Sn_2O_2$
Zinnäthylchlorür .	$(C_4H_5)SnCl$	„	$(C_4H_5)_2Sn_2Cl_2$
Zinsesquiäthyloxyd	$(C_4H_5)_3Sn_2O$		
Zinsesquiäthylchlorür	$(C_4H_5)_3Sn_2Cl$		

Diese Verbindungen entstehen auf verschiedene Weise: 1) durch Einwirkung des Aethyljodürs auf Zinn oder Zinnnatrium, 2) durch Behandlung von Zinkäthyl mit Zinnchlorid oder den Zinnäthylverbindungen selbst. In ersterem Falle bilden sich in der Regel verschiedenartige dieser Verbindungen, in letzterem Falle lässt sich leichter eine einzige derselben erhalten.

Zinn wirkt in dünnen Blättchen schon bei gewöhnlicher Temperatur namentlich im Sonnenlicht auf Aethyljodür ein, rascher beim Erwärmen auf 100° und noch schneller bei 170° C. Zinnnatrium wird von Aethyljodür sehr lebhaft angegriffen; je nach dem Natriumgehalt der Legirung wechselt die Natur der hierbei auftretenden Producte. Bei Anwendung von viel Zinnnatrium im Verhältniss zum Aethyljodür werden die freien Radicale erhalten; ist dagegen Aethyljodür im Ueberschuss vorhanden, so erhält man die Jodüre der Radicale. Stets wird aber hierbei ein Theil des Aethyls auch in freiem Zustande abgeschieden, oder als Aethylen- und Aethylwasserstoffgas entwickelt.

Darstellungsmethoden. 1. Feinzerschnittene Zinnfolie wird mit ihrem dreifachen Gewicht Aethyljodür in eine starke Glasröhre gebracht, diese vor der Lampe zugeschmolzen und dem Sonnenlichte ausgesetzt. Es vergehen hierbei selbst im Sommer Wochen bevor die Umsetzung vollendet ist. Bringt man die Röhre aber in die Nähe des Brennpunktes eines grossen parabolischen Spiegels, und kühlt sie dabei, um eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, durch Eintauchen in Wasser oder Kupfervitriollösung ab, so vollendet sich die Umsetzung in

218; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 362; Chem. Centralbl. 1859, S. 820; ferner: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXII, S. 220; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 107. — Cahours u. Riche, Compt. rend. T. XXXV. p. 91; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 149; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 333; ferner: Compt. rend. T. XXXVI, p. 1001; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 355; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 316; Pharm. Centralbl. 1853, S. 485. — Cahours, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVIII, p. 5; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 227 u. 354; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX S. 1; ferner: Annal. de chem. et de phys. [3.] T. LXII, p, 48; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXII, S. 48. — Frankland, Philos. Transact. 1852; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 329; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 421; Pharm. Centralbl. 1853, S. 83; ferner: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 44; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 103; Chem. Centralbl. 1859, S. 693. — Kekulé, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIX, S. 190. — Kulmiz, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 60; Chem. Centralbl. 1860, S. 945. — Löwig, Mittheilungen d. naturf. Gesellsch. in Zürich, Oct. 1852; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVII, S. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 308; Pharm. Centralbl. 1852, S. 849, 865, 889. — Strecker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 306; Chem. Centralbl. 1858, S. 305; ferner: Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXIII, S. 365; Chem. Centralbl. 1862, S. 795.

wenigen sonnigen Tagen. Hierbei erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch; als überwiegendes Product wird Zinnäthyljodür $(C_4H_5)_2Sn_2I_2$ erhalten, neben wenig Zinnjodür und Zinnsesquiäthyljodür (Frankland).

2. Eine Mischung von feinzerschnittener Zinnfolie mit $2^1/_2$ bis 3 Thln. Aethyljodür wird in einer zugeschmolzenen Röhre im Oelbad auf 150°C. 20 bis 30 Stunden lang erhitzt. Nach dem Erkalten zeigt sich der Inhalt der Röhre theils aus farblosen Krystallen von Zinnäthyljodür, theils aus einem gelblichen Oel (Zinnsesquiäthyljodür) bestehend. Man giesst die Flüssigkeit von den Krystallen ab und destillirt sie. Anfangs geht etwas Aethyljodür über, dann bei 230°C. Zinsesquiäthyljodür, später bei 245°C. Zinnäthyljodür. Es bleibt nur wenig Zinnjodür in der Retorte zurück (Cahours. Riche).

3. Eine Legirung von 1 Thl. Natrium und 6 Thln. Zinn wird fein gepulvert mit $^1/_4$ ihres Gewichts Quarzsand vermengt in ein Glaskölbchen gebracht (etwa 4 Loth der Legirung bei 3 bis 4 Unzen Inhalt des Kölbchens) hierauf unter Umschütteln soviel Aethyljodür zugesetzt, dass ein dicker Brei entsteht, und eine Destillationsröhre aufgesetzt. Die Einwirkung tritt rasch ein; durch die Wärmeentwickelung wird alles überschüssige Aethyljodür verflüchtigt. Nach dem Erkalten wird die Behandlung mit Aethyljodür wiederholt, und zwar so oft, bis eine kleine Menge des Rückstandes in Wasser gebracht keinen Wasserstoff mehr entwickelt. Nach dem Erkalten wird die staubig trockene Masse in eine mit Aether gefüllte Flasche gebracht, und darin öfters umgeschüttelt. Die dunkelgelbbraune ätherische Lösung giesst man in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche ab, lässt sie eine Stunde lang stehen (wobei eine braune Masse niederfällt) und giesst sie dann in eine Retorte, worin man sie mit etwa $^1/_{10}$ ihres Volumens Weingeist vermischt. Destillirt man hierauf den Aether im Wasserbad völlig ab, so bleibt eine dunkle terpentinartige Masse und eine weingeistige Lösung, die man durch Abgiessen trennt. Erstere besteht aus dem unbenannten Radicale $(C_4H_5)_6Sn_4$ (s. u.). Die abgegossene weingeistige Lösung scheidet beim ruhigen Stehen viel gelbes Oel aus, das sich häufig nach einiger Zeit in zwei Schichten theilt, deren untere wesentlich Zinnäthyl ist. Die von dem gelben Oel abgegossene weingeistige Lösung scheidet auf Zusatz von Wasser ein fast farbloses Oel aus; der zuerst niederfallende Theil ist grösstentheils Zinnäthyl, das zuletzt Niederfallende aber Zinnsesquiäthyl, die zwischen beiden liegenden Portionen enthalten andere Radicale, welche sich nach ihrer Verwandlung in Jodverbindungen durch Krystallisation trennen lassen (Löwig).

Da es hierbei nicht möglich ist, die verschiedenen Radicale vollständig von einander zu trennen, so soll nach Löwig die ätherische Lösung der Producte der Einwirkung des Aethyljodürs auf Zinnnatrium solange mit Jod versetzt werden, als dessen Farbe noch verschwindet, die Flüssigkeit wird mit Weingeist gemischt und der Aether abdestillirt. Die gelösten Jodüre werden hierauf durch Vermischen mit Silberoxyd in Oxyde verwandelt, von welchen das Zinnäthyloxyd (nebst dem Acetstannäthyloxyd, Methylenstannäthyloxyd und Elaylstannäthyloxyd nach Löwig) mit dem Jodsilber niederfällt, während das Zinnsesquiäthyloxyd (nebst dem Aethstannäthyloxyd von Löwig) gelöst bleibt. Statt Silberoxyd lässt sich weingeistiges Ammoniak anwenden, welches das Zinnäthyloxyd fällt, das Zinnsesquiäthylchlorür gelöst lässt.

Zinnäthyl.

Zinnbiäthyl, Stannäthyl: $(C_4H_5)Sn$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2$. Wir haben oben angeführt, wie man es aus dem Gemenge der verschiedenen Radicale ziemlich rein erhält. Nach Frankland gewinnt man es am besten durch Eintauchen eines Streifens Zinkblech in eine warme Lösung von Zinnäthylchlorür. Es sammelt sich auf dem Boden des Gefässes als ein dickes gelbes Oel an.

In reinem Zustande ist es wahrscheinlich farblos, von 1,558 specif. Gewicht bei 15°C.; es wird bei —12°C. noch nicht fest, und lässt sich nicht unzersetzt destilliren. Es riecht ausserordentlich stechend, viel stärker als seine Verbindungen. Im Wasser ist es unlöslich, aber löslich in Alkohol und namentlich in Aether.

An der Luft zieht es Sauerstoff an, ohne jedoch zu rauchen oder sich zu entzünden. Es reducirt salpetersaures Silberoxyd sogleich unter Abscheidung von schwarzem metallischem Silber; es vereinigt sich direct mit Chlor, Brom oder Jod. Auch mit den Wasserstoffsäuren verwandelt es sich unter Freiwerden von Wasserstoff in Haloïdsalze.

Beim Erhitzen auf 150°C. kommt es ins Sieden und indem Zinnbiäthyl überdestillirt, bleibt im Rückstand metallisches Zinn.

Verbindungen des Zinnäthyls. Zinnäthylbromür: $(C_4H_5)Sn\text{Br}$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2\text{Br}_2$. Durch Behandlung einer alkoholischen Lösung des Radicals mit Brom, oder durch Auflösen von Zinnäthyloxyd in Bromwasserstoffsäure erhalten, bildet es lange weisse Nadeln von schwach kampherartigem Geruch. Es entsteht auch beim Erhitzen von Zinn und Aethylbromür auf 150°C. neben anderen Verbindungen. Es schmilzt bei gelindem Erwärmen und destillirt unzersetzt bei 232°C. Seine Dampfdichte wurde bei 295°C. = 11,64 gefunden, wonach der Formel $(C_4H_5)_2Sn_2\text{Cl}_2$ vier Volume entsprechen. Es ist in Wasser, Weingeist und besonders in Aether löslich (Löwig. Cahours).

Zinnäthylchlorür $(C_4H_5)Sn\text{Cl}$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2\text{Cl}_2$, wird durch Auflösen des Oxyds in verdünnter Salzsäure und Abdampfen der Lösung bei gelinder Wärme in langen farblosen Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 60° C. sublimirt schon bei schwachem Erwärmen und siedet bei 220°C. unzersetzt. Seine Dampfdichte wurde bei 268° bis 282°C. zu 8,71 und 8,62 gefunden (Cahours), wonach der Formel $(C_4H_5)_2Sn_2\text{Cl}_2$ vier Vol. Dampf entsprechen. Es riecht stärker als die vorhergehende Verbindung; in Wasser ist es in der Siedhitze ziemlich löslich, leichter in Alkohol oder Aether (Löwig. Frankland. Cahours).

Versetzt man die kochende weingeistige Lösung dieses Salzes tropfenweise mit Ammoniak bis ein bleibender Niederschlag zu entstehen beginnt, löst diesen wieder durch etwas Zinnäthylchlorür auf und lässt erkalten, so scheiden sich beim Erkalten glänzende weisse Blättchen von Zinnäthyloxychlorür $(C_4H_5)_2Sn_2O\,\text{Cl}$ aus (Strecker.)

Zinnäthylfluorür: $(C_4H_5)SnFl$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2Fl_2$. Durch Auflösen von Zinnäthyloxyd in Flusssäure und Verdunsten der Lösung wird es in schönen Prismen krystallisirt erhalten (Cahours).

Zinnäthyljodür: $(C_4H_5)SnI$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2I_2$. Es ist das unmittelbare Product der Einwirkung des Aethyljodürs auf Zinn oder natriumarme Zinnlegirungen, lässt sich ferner durch Behandlung von Zinnäthyl mit Jod in ätherischer Lösung leicht darstellen. Es bildet

farblose, geruchlose, nadelförmige Krystalle, die oft mehrere Zoll Länge erhalten. Es schmilzt bei 42°, sublimirt schon bei 100° C. in glänzenden Nadeln oder Blättchen, und siedet bei 245° C. unzersetzt. In kaltem Wasser ist es schwer löslich, leichter in der Wärme, sowie in Alkohol oder Aether selbst in der Kälte. Es besitzt in reinem Zustande keinen wesentlichen Geruch. (Löwig, Frankland, Cahours).

Versetzt man die warme weingeistige Lösung desselben mit wenig Ammoniak, so scheiden sich beim Erkalten harte prismatische Krystalle eines Oxyjodür $(C_4H_5)_4Sn_4IO_3$ ab, die in Wasser nur wenig, leichter in Weingeist oder Aether löslich sind. Dieselben Krystalle lassen sich auch durch Kochen von Zinnäthyloxyd mit einer alkoholischen Lösung von Zinnäthyljodür erhalten (Strecker).

Zinnäthyljodcyanür, $(C_4H_5)_2Sn_2Cy, I$ entsteht beim Erhitzen gleicher Aequivalente Zinnäthyljodür und Cyansilber unter Zusatz von etwas wasserfreiem Weingeist in geschlossenen Gefässen mittelst eines Kochsalzbades. Durch Eindampfen der filtrirten Lösung erhält man die Verbindung als krystallinisches Pulver.

Zinnäthyloxyd: $(C_4H_5)SnO$ oder $(C_4H_5)_2Sn_2O_2$. Es wird durch Verdunsten der ätherischen Lösung des Zinnäthyls an der Luft, oder durch Fällen der Lösungen der Zinnäthylsalze mit Ammoniak als ein weisses geschmack- und geruchloses Pulver erhalten. Es ist nicht flüchtig, entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt mit heller Flamme unter Ausstossen eines Rauchs von Zinnoxyd.

Es ist unlöslich in Wasser und in Ammoniak, fast unlöslich in Weingeist oder Aether; leicht löslich in verdünnten Säuren und fixen Alkalien. Nach Cahours löst es sich in Kalilauge nicht auf, aber es ist nicht zweifelhaft, dass die nicht zu concentrirte Lösung der Zinnäthylsalze mit Kalilauge einen Niederschlag giebt, der auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge wieder verschwindet. Destillirt man, nach Cahours, Zinnäthyloxyd mit überschüssiger wässeriger Kalilauge, so geht mit den Wasserdämpfen Zinnsesquiäthyloxydhydrat über, während zinnsaures Kali im Rückstand bleibt:

$$3.(C_4H_5)SnO + HO.KO = KO.SnO_2 + (C_4H_5)_3Sn_2O.HO.$$

Phosphorchlorid wirkt auf Zinnäthyloxyd bei gelindem Erwärmen lebhaft ein; das Destillat besteht aus einer Mischung von Zinnäthylchlorür und Phosphoroxychlorid, die sich durch Wasser trennen lassen:

$$(C_4H_5)_2Sn_2O_2 + PCl_5 = PO_2Cl_3 + (C_4H_5)_2Sn_2Cl_2.$$

Zinnäthyloxydsalze. Sie sind fast alle krystallisirbar, geruchlos, in Weingeist und in Wasser löslich, weniger in Aether. Sie werden in der Hitze unter Entwickelung eines stechenden senfölartigen Geruchs zersetzt.

Ameisensaures Zinnäthyloxyd: $(C_4H_5)SnO.C_2HO_3$. Man fügt allmälig Zinnäthyloxyd zu verdünnter Ameisensäure wobei es sich zuerst löst, bei weiterem Zusatz aber ein farbloses dickes Oel abscheidet, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man es in durchsichtigen Prismen (Cahours).

Cyansaures Zinnäthyloxyd, $(C_4H_5)SnO.C_2NO$, wird durch Einwirkung von cyansaurem Silberoxyd auf eine weingeistige Lösung von Zinnäthyljodür erhalten und krystallisirt beim Abdampfen der Lösung (Cahours).

Essigsaures Zinnäthyloxyd: $(C_4H_5)SnO . C_4H_3O_3$. Trägt man Zinnäthyloxyd allmälig in siedende verdünnte Essigsäure ein, so scheidet sich ein dickes beim Erkalten allmälig krystallinisch erstarrendes Oel ab. Durch Auflösen in Weingeist und langsames Verdunsten erhält man daraus schöne durchsichtige Prismen oder Tafeln. Sie werden in der Hitze theilweise zersetzt, ein Theil sublimirt unverändert. In Wasser sind sie namentlich in der Kälte wenig löslich, leicht in Weingeist oder Aether.

Oxalsaures Zinnäthyloxyd, $(C_4H_5)_2Sn_2O_2 . C_4O_6$, fällt beim Vermischen der Lösungen von oxalsaurem Ammoniak und Zinnäthyljodür als blendend weisses amorphes Pulver nieder. Es ist in Wasser unlöslich (Cahours).

Salpetersaures Zinnäthyloxyd, neutrales: $(C_4H_5)SnO . NO_5$. Es wird durch doppelte Zersetzung aus dem Jodür mit salpetersaurem Silberoxyd, oder durch Auflösen des Oxyds in verdünnter Salpetersäure dargestellt, und durch Verdunsten in ziemlich grossen Prismen erhalten. Es schmilzt beim Erhitzen, zersetzt sich und brennt hierauf unter schwachem Verpuffen ab. In Wasser und in Weingeist ist es leicht löslich (Löwig. Frankland. Cahours).

Salpetersaures Zinnäthyloxyd, basisches $(C_4H_5)_2Sn_2O_2 . NO_6H$, wird durch Zersetzung des Zinnäthyloxychlorürs in alkoholischer Lösung mit salpetersaurem Silber erhalten; die Lösung giebt beim Verdunsten Krystalle, welche in Wasser fast unlöslich sind (Strecker).

Schwefelsaures Zinnäthyloxyd: $(C_4H_5)SnO . SO_3$. Es wird analog den obigen Salzen dargestellt und bildet schöne Krystallblättchen, die in Wasser und in Weingeist löslich sind (Cahours. Löwig).

Buttersäure und Valeriansäure verhalten sich gegen Zinnäthyloxyd wie die Essigsäure. Eine kochende Lösung von Weinsäure löst das Oxyd auf und giebt harte Prismen beim Erkalten. Aehnlich verhält sich die Citronensäure (Cahours).

Zinnäthylrhodanür Schwefelcyanzinnäthyl: $(C_4H_5)Sn . C_2NS_2$. Zinnäthyljodür verwandelt sich beim Digeriren in alkoholischer Lösung mit Schwefelcyansilber nach längerer Zeit vollständig darin um. Die Lösung giebt beim Eindampfen farblose Krystalle von lauchartigem Geruch, die beim Erhitzen unter Schwärzung und Entwickelung übelriechender Producte sich zersetzen. In Alkohol und in Aether ist es leicht löslich.

Zinnäthylsulfür, $(C_4H_5)SnS$, fällt als ein weisses Pulver nieder, wenn Schwefelwasserstoffgas durch eine saure Lösung von Zinnäthyloxydsalzen geleitet wird. Es riecht stechend, ekelhaft, faulem Meerrettig ähnlich. In verdünnten Säuren und in Ammoniak ist es unlöslich, in concentrirter Salzsäure, Kalilauge und Schwefelkalium ist es löslich und wird aus letzteren Lösungen auf Zusatz von Säuren unverändert wieder gefällt (Frankland).

Zinnsesquiäthyl.

Zinntriäthyl, Methstannäthyl, Sesquistannäthyl: $(C_4H_5)_3Sn_2$. Wir haben schon oben angeführt, wie man nach Löwig dieses Radical erhält; Cahours giebt an, dass man eine Legirung von 80 Thln. Zinn und 20 Thln. Natrium zunächst in einer Retorte mit überschüssigem Aethyljodür zusammenbringt und nach stattgefundener freiwilliger Einwirkung den Retortenrückstand mit einer kleinen

Menge von Aethyljodür in starken Glasröhren 12 Stunden lang auf 120° C. erhitzt. Der Inhalt der Röhren wird nach dem Erkalten zu reinem Aether gebracht und nach 24stündigem Digeriren der Lösung in mit Kohlensäure gefüllte Gefässe filtrirt, worin sich eine flockige weisse Masse absetzt. Die hiervon abfiltrirte Lösung wird auf $^1/_8$ ihres ursprünglichen Volumens abdestillirt, der Rückstand mit $^1/_2$ Volumen gewöhnlichem Weingeist versetzt und weiter eingedampft, bis ein klares gelbliches Oel sich unter einer farblosen zähen Flüssigkeit abscheidet. Dieses gelbe Oel ist nach dem Abwaschen mit Weingeist und dem Erhitzen auf 170° bis 180° C. reines Zinnsesquiäthyl. Es ist nach Kulmiz ein fast wasserhelles schweres Oel, wenig lichtbrechend, riecht eigenthümlich faulen Früchten ähnlich. Es ist nicht angegeben, ob es unzersetzt flüchtig ist oder nicht. Es vereinigt sich direct schon in der Kälte mit Sauerstoff, Chlor, Brom oder Jod.

Zinnsesquiäthylbromür: $(C_4H_5)_3Sn_2Br$. Man erhält es am leichtesten durch Behandlung von Zinnsesquiäthyloxyd mit Bromwasserstoffsäure. Es ist eine farblose dünnflüssige stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,630 specif. Gewicht, die bei 223° C. siedet. Es riecht sehr stechend senfölartig, löst sich leicht in Aether und selbst in verdünntem Weingeist, sehr wenig in Wasser (Löwig. Cahours. Kulmiz). Die Dampfdichte fand Cahours = 9,924, entsprechend einer Condensation auf 4 Vol.

Zinnsesquiäthylchlorür: $(C_4H_5)_3Sn_2Cl$. Es lässt sich durch Behandlung von Zinnsesquiäthyloxyd mit Salzsäure, leichter noch durch Zusatz von Salzsäure zu einer wässerigen Lösung von schwefelsaurem Zinnsesquiäthyloxyd darstellen. Es ist eine wasserhelle stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,428 specif. Gewicht bei 8° C. nach Cahours, (1,320 nach Kulmiz), die bei 209° C. siedet. Die Dampfdichte desselben wurde bei 285° C. zu 8,430 gefunden, wonach obiger Formel 4 Vol. Dampf entsprechen. Es erstarrt etwa bei 0° zu farblosen Prismen. Es besitzt einen äusserst heftigen angreifenden Geruch.

Es soll nach Kulmiz mit Platinchlorid zwei krystallisirbare Verbindungen bilden: $(C_4H_5)_3Sn_2Cl + PtCl_2$ und $(C_4H_5)_3Sn_2Cl + 2PtCl_2$.

Auch mit Goldchlorid und Quecksilberchlorid bildet es krystallinische Verbindungen.

Zinnsesquiäthylcyanür $(C_4H_5)_3Sn_2Cy$, erhält man durch doppelte Zersetzung aus Zinnsesquiäthyljodür und Cyansilber, die man in einer Retorte zusammenbringt. Beim gelinden Erwärmen sublimirt die entstandene Verbindung in schneeweissen Krystallen, die von einer häufig beigemengten grauen Substanz durch Auflösen in Weingeist und freiwilliges Verdunsten der Lösung getrennt werden.

Es bildet seidenartige biegsame Prismen, schmilzt schon bei gelindem Erwärmen und lässt sich unzersetzt sublimiren. Beim raschen Erhitzen wird es theilweise zersetzt. Es ist in der Kälte fast geruchlos, beim Erwärmen entwickelt es einen zugleich an Blausäure und Zinnsesquiäthylverbindungen erinnernden Geruch.

Zinnsesquiäthyljodür: $(C_4H_5)_3Sn_2I$. Es entsteht in geringer Menge bei dem Erhitzen von Zinn mit Aethyljodür auf 150° C., reichlicher wenn man eine Legirung von Zinn mit Natrium anwendet. Auch bildet es sich durch Einwirkung von Jod auf Zinnbiäthyl neben Aethyljodür: $(C_4H_5)_4Sn_2 + 2I = (C_4H_5)_3Sn_2I + C_4H_5I$.

Zur Darstellung dieser Verbindung, welche als Ausgangspunkt

für alle anderen Zinnsesquiäthylverbindungen dienen kann, wendet man am besten eine Legirung von 7 Thln. Zinn und 1 Thl. Natrium an. Sie wird gepulvert mit Aethyljodür zusammengebracht, wobei eine lebhafte Einwirkung unter starker Temperaturerhöhung erfolgt. Nachdem diese vorüber ist, wird der Rückstand mit Aethyljodür zu einem dünnen Brei vermengt in Glasröhren eingeschmolzen, die man 18 bis 20 Stunden lang auf 125° bis höchstens 130°C. erhitzt. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhren, wobei meistens wenig Gas entweicht, behandelt den Inhalt der Röhren mit Aether, filtrirt und dampft die Lösung nach Zusatz von etwas Weingeist ein. Nach dem Verdunsten des Aethers scheidet sich ein gelbliches Oel ab, dessen Menge auf Zusatz von Wasser sich noch vermehrt. Destillirt man das Oel für sich, so geht zwischen 230° und 235°C. das reine Zinnsesquiäthyljodür über (Cahours).

Zur Darstellung dieses Jodürs aus dem Gemenge desselben mit Zinnäthyljodür verwandelt man beide erst in Oxyde (s. u.) und versetzt die Lösung des Zinnsesquiäthyloxydes mit Jodwasserstoffsäure (oder das schwefelsaure Zinnsesquiäthyloxyd mit Jodkalium), schüttelt mit Aether und lässt die ätherische Lösung, welche alles Zinnsesquiäthyljodür enthält, an der Luft verdunsten. Man wäscht den Rückstand mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt ihn.

Das Zinnsesquiäthyljodür ist eine farblose schwere stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,833 specif. Gewicht bei 22°C. Cahours, (1,850 nach Löwig) die unzersetzt bei 235° bis 238°C. siedet (Cahours, nach Löwig siedet sie bei 180° bis 200°C.). Es erstarrt in einer Mischung von fester Kohlensäure und Aether. Mit Weingeist und mit Aether vermischt es sich in jedem Verhältniss, in Wasser ist es wenig löslich, leicht in wasserhaltigem Weingeist. Es besitzt einen durchdringenden Nase und Augen angreifenden senfölartigen Geruch. Es löst Jod in der Kälte mit brauner Farbe auf; beim Erwärmen verschwindet das Jod unter Bildung von Zinnäthyljodür und Aethyljodür.

Es absorbirt Ammoniakgas unter Wärmeentwickelung und verwandelt sich in eine weisse Masse, die man in deutlichen Krystallen erhält, wenn man eine Lösung des Jodürs in mit Ammoniakgas gesättigtem wasserfreiem Weingeist auflöst und das Gemisch während einiger Stunden im Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten scheiden sich farblose dünne Prismen von der Zusammensetzung $(C_4H_5)_3Sn_2I + 2NH_3$ aus. Die Verbindung schmilzt bei gelindem Erwärmen und sublimirt bei etwas höherer Temperatur. Sie ist in Weingeist in der Wärme ziemlich leicht löslich, wenig in Aether. Sie löst sich auch in kaltem Wasser, wird aber beim Kochen damit zersetzt. — In gleicher Weise verhält sich das Zinnsesquiäthyljodür gegen Ammoniakbasen wie Aethylamin oder Amylamin. Wasserfreies Amylamin erwärmt sich beim Vermischen mit Zinnsesquiäthyljodür; die Mischung erstarrt aber bald. Durch Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man die Verbindung $(C_4H_5)_3Sn_2I + 2C_{10}H_{13}N$ in weissen Krystallschuppen, die beim Erwärmen leicht schmelzen und in höherer Temperatur sublimiren.

Anilin mischt sich mit Zinnsesquiäthyljodür, verwandelt sich aber bald in eine krystallinische Masse, welche durch Abpressen und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist in gelblichen Tafeln erhalten wird. In Aether ist die Verbindung schwieriger löslich als in Weingeist; kaltes Wasser löst nur wenig davon, kochendes aber viel, und

scheidet sie beim Erkalten in farblosen Tafeln ab. Ihre Zusammensetzung ist ausgedrückt durch die Formel $(C_4H_5)_3 Sn_2 I + 2 C_{12}H_7N$.

Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3 Sn_2 O$. Es wird aus dem Oxydhydrat durch längeres Erhitzen auf eine seinem Siedepunkt nahe Temperatur als ein klares Oel erhalten, welches mit wenig Wasser vermischt sich wieder in krystallinisches Hydrat verwandelt (Cahours).

Zinnsesquiäthyloxydhydrat: $(C_4H_5)_3 Sn_2 O + HO$. Es wird durch wässerige Aetzkalilösung aus seinen Salzen, oder den Haloïdsalzen des Zinnsesquiäthyls abgeschieden, bleibt aber dann meistens gelöst. Durch Schütteln mit Aether kann man es der Lösung entziehen und daraus durch Verdunsten krystallisirt erhalten. Destillirt man die mit überschüssigem Kali versetzte Lösung von Zinnsesquiäthyljodür, so geht es mit den Wasserdämpfen über; das Destillat erstarrt beim Erkalten krystallinisch (Cahours). Schon bei gelindem Erwärmen der alkalischen Lösung in einem Becherglas, das mit Papier zugedeckt ist, sublimirt es allmälig und erfüllt den ganzen Raum mit feinen baumwolleartigen Krystallen. Hat man ein Gemenge von Zinnäthyljodür und Zinnsesquiäthyljodür, wie man es gewöhnlich bei der Behandlung von Aethyljodür mit Zinn erhält, so löst man dieses in Weingeist, fügt Silberoxyd hinzu, so lange noch Jodsilber entsteht, und filtrirt die Lösung, welche das Zinnsesquiäthyloxyd enthält, von dem Niederschlag, der aus einer Mischung von Zinnäthyloxyd und Jodsilber besteht, ab. Beim Verdunsten über Schwefelsäure giebt diese Lösung Krystalle des Hydrates. Es bildet schöne farblose säulenförmige Krystalle, schmilzt bei 45° und siedet bei 272°C. Es verflüchtigt sich aber schon in weit niederer Temperatur; im Wasserbad erhitzt zeigt es bei Annäherung eines mit Salzsäure benetzten Glasstabs weisse Nebel.

Es löst sich schwer in Wasser (namentlich in salzhaltigem), ziemlich leicht in selbst wasserhaltigem Weingeist, leicht in Aether. Die Lösungen zeigen stark alkalische Reaction, fällen die Oxyde der meisten schweren Metalle aus ihren Salzlösungen, ziehen Kohlensäure aus der Luft an, und schmecken ätzend. Es neutralisirt die Säuren vollständig und bildet mit der Mehrzahl derselben krystallinische in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Salze.

Ameisensaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3 Sn_2 O . C_2HO_3$. Eine weingeistige Lösung des Oxyds giebt auf Zusatz von Ameisensäure beim Verdunsten dünne Prismen, die in trockenem Zustand seidenartig glänzen. Das Salz schmilzt beim Erwärmen bei 50° bis 60°C. und sublimirt hierauf vollständig. In starkem Weingeist ist es sehr leicht löslich (Cahours, Kulmiz).

Arsensaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3 Sn_2 O . 2HO . AsO_5$. Versetzt man das kohlensaure Zinnsesquiäthyloxyd so lange mit einer wässerigen Lösung von Arsensäure, als noch Aufbrausen stattfindet, so erhält man eine weisse krystallinische Masse, die in Weingeist gelöst beim Verdunsten das Salz in Krystallbüscheln aus glänzenden Nadeln zusammengesetzt abscheidet (Kulmiz).

Benzoësaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3 Sn_2 O . C_{14}H_5O_3$. Durch doppelte Zersetzung einer alkoholischen Lösung des Jodürs mit benzoësaurem Silberoxyd dargestellt, bildet es lange wasserhelle stark glänzende Prismen, die gegen 80°C. schmelzen und beim stärkeren Erhitzen unzersetzt sublimiren. Es ist schwer in Wasser, leicht löslich schon in verdünntem Weingeist (Kulmiz).

Buttersaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3Sn_2O.C_8H_7O_3$, krystallisirt in dünnen glänzenden Nadeln, die beim Erhitzen unzersetzt sublimiren. Es ist wenig löslich in kaltem Wasser, ziemlich leicht löslich in Weingeist besonders in der Wärme (Cahours).

Cyansaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3Sn_2O.C_2NO$. Ein Gemenge von cyansaurem Silberoxyd und Zinnsesquiäthyljodür wird mit dem doppelten Volumen wasserfreiem Alkohol oder Aether in zugeschmolzenen Röhren im Wasserbad einige Stunden lang erhitzt, hierauf die Lösung von dem Jodsilber abfiltrirt und freiwillig verdunsten gelassen. Es scheiden sich bald büschelförmig gruppirte seidenartig glänzende dünne Prismen ab (Cahours). Einfacher ist es, in eine weingeistige Lösung von Zinnsesquiäthylchlorür allmälig trockenes cyansaures Silberoxyd einzutragen, so lange sich dies noch gelb färbt, und die filtrirte Lösung verdunsten zu lassen (Kulmiz).

Es ist in Weingeist sowie in Aether ziemlich leicht löslich, zersetzt sich an feuchter Luft zu kohlensaurem Salz, entwickelt mit stärkeren Säuren Kohlensäure, beim Kochen mit Kalilauge Ammoniak.

Leitet man Ammoniak in die weingeistige Lösung dieses Salzes und verdunstet sie hierauf, so bleibt ein Rückstand, der bei abermaliger Behandlung mit Weingeist sich nur zum Theil löst. Diese Lösung hinterlässt beim Verdunsten lange farblose Prismen, die dem Harnstoff gleichen, in Weingeist sehr leicht löslich sind und beim Verbrennen auf dem Platinblech Zinnoxyd hinterlassen. Kulmiz nimmt an, die Krystalle seien Zinnsesquiäthylharnstoff: $\left.\begin{matrix}C_2O_2\\H_3\\(C_4H_5)_3Sn_2\end{matrix}\right\}N_2$, ohne ihn jedoch analysirt zu haben, und Cahours, der weder die Darstellung noch die Eigenschaften der Verbindung genauer beschreibt, macht dieselbe Voraussetzung. Es könnte jedoch ebensowohl ein Gemenge von Harnstoff und einer Zinnsesquiäthylverbindung sein, denn *a priori* ist es sehr unwahrscheinlich, dass das cyansaure Zinnsesquiäthyloxyd analog den Cyansäureäthern gegen Ammoniak sich verhalten wird.

Essigsaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3Sn_2O.C_4H_3O_3$. Es wird aus dem Oxyd und Essigsäure dargestellt. In Wasser ist es sehr wenig löslich, leicht in Weingeist, woraus es beim Verdunsten in weissen seideglänzenden büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Es schmilzt bei gelindem Erwärmen, sublimirt bei etwas höherer Temperatur in schneeartigen Flocken und siedet unzersetzt bei 230° C. (Kulmiz. Cahours).

Kohlensaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3Sn_2O.CO_2$. Das Oxyd zieht beim Verdunsten seiner alkoholischen Lösung an der Luft Kohlensäure an; durch Vermischen der Lösung von schwefelsaurem Zinnsesquiäthyloxyd mit kohlensaurem Ammoniak oder kohlenlensaurem Natron, fällt es als blendend weisses krystallinisches Pulver nieder (Kulmiz).

Oxalsaures Zinnsesquiäthyloxyd: $2[(C_4H_5)_3Sn_2O].C_4O_6$. Die Lösung der Oxalsäure in verdünntem Weingeist nimmt Zinnsesquiäthyloxyd in reichlicher Menge auf; beim Verdunsten scheiden sich farblose glänzende Prismen ab. Es ist in kaltem Wasser schwer löslich, in der Wärme aber leicht löslich in Wasser, Weingeist oder

Aether. Es riecht nicht bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt sich aber beim Erhitzen über 100° C. (Cahours. Kulmiz).

Phosphorsaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3Sn_2O.2HO.PO_5$. Kohlensaures Zinnsesquiäthyloxyd wird so lange mit verdünnter Phosphorsäure versetzt, als noch beim Erwärmen Aufbrausen stattfindet. Man erhält hierbei ein weisses Pulver, das in sehr verdünntem Weingeist gelöst, durch Verdunsten in wasserhellen glänzenden Nadeln erhalten wird, die sich zu Krystallbündeln vereinigen. Es löst sich ziemlich in warmem Wasser, sehr leicht in verdünntem Weingeist, wenig in Aether. Die Lösungen reagiren sauer (Kulmiz).

Salpetersaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3Sn_2O.NO_5$ Eine weingeistige Lösung des Zinsesquiäthyloxyds wird mit verdünnter Salpetersäure versetzt, hierauf Aether und soviel Wasser zugefügt, dass sich die Flüssigkeit in zwei Schichten theilt, deren obere beim Verdunsten das salpetersaure Salz als eine syrupdicke Masse zurücklässt. In der Kälte bildet es einen durchsichtigen Firniss, der in Weingeist und in Aether leicht löslich ist und beim Erhitzen ohne Verpuffung mit einer matten Lichtentwickelung abbrennt (Löwig).

Schwefelsaures Zinnsesquiäthyloxyd: $(C_4H_5)_3Sn_2O.SO_3$. Es wird aus dem Zinnsesquiäthyljodür durch Behandlung der alkoholischen Lösung mit schwefelsaurem Silberoxyd, oder aus dem Oxyd durch Sättigen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung erhält man es in fast wasserhellen sechsseitigen Pyramiden mit sechsflächiger Pyramide (Kulmiz). In kaltem Wasser löst es sich reichlicher als in warmem, so dass die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen fast völlig erstarrt (Bukton). In Weingeist ist es leicht löslich (Cahours).

Weinsaures Zinnsesquioxyd, neutrales: $2[(C_4H_5)_3Sn_2O].C_8H_4O_{10}$. Kohlensaures Zinnsesquiäthyloxyd wird mit überschüssiger Weinsäure versetzt, der krystallinische Absatz in verdünntem Weingeist in der Wärme gelöst und die Lösung langsam verdunstet. Das Salz bildet grosse würfelartige Krystalle, die erst bei ziemlich hoher Temperatur unter Zersetzung schmelzen.

Weinsaures Zinnsesquiäthyloxyd, saures: $HO.(C_4H_5)_3Sn_2O.C_8H_4O_{10} + 2$ aq. Die Mutterlauge obiger Krystalle giebt beim vollständigen Verdunsten einen krystallinischen Rückstand, der zuerst mit wenig Wasser von überschüssiger Weinsäure befreit, dann in wasserhaltigem Weingeist gelöst, beim Verdunsten in scharf ausgebildeten glänzenden rhombischen Krystallen erhalten wird. Sie sind ziemlich löslich in Wasser, leicht in verdünntem Weingeist (Kulmiz).

Weitere Salze des Zinnsesquiäthyloxyds, welche zwar dargestellt, aber nicht genauer untersucht wurden, sind: bromsaures und jodsaures Salz, erhalten durch Einwirkung von Brom oder Jod auf die weingeistige Lösung von Zinnsesquiäthyloxyd. Sie scheiden sich in kleinen glänzenden Krystallen aus, die beim Erhitzen schwach verpuffen (Löwig). Capronsäure, Caprylsäure und Valeriansäure geben mit Zinnsesquiäthyloxyd Salze, welche dem essigsauren und dem buttersauren Salz ganz ähnlich sind (Cahours).

Zinnsesquiäthylrhodanür: $(C_4H_5)_3Sn_2.C_2NS_2$, wird durch Erwärmen von überschüssigem Schwefelcyansilber mit einer weingeistigen Lösung von Zinnsesquiäthyljodür im Wasserbad und Abdampfen

der Lösung, als eine zähe schwach bernsteingelbe Masse erhalten, die allmälig krystallinisch wieder erstarrt. Es schmilzt beim Erwärmen und erstarrt wieder krystallinisch. Es ist in Weingeist und in Aether löslich und zeigt die allgemeinen Reactionen der Rhodanüre (Cahours).

Zinnsesquiäthylsulfhydrat: $HS.(C_4H_5)_3Sn_2S$. Eine weingeistige Lösung von Zinnsesquiäthyloxyd in wasserfreiem Weingeist wird mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt und giebt beim Verdampfen farblose nadelförmige Krystalle von obiger Zusammensetzung, welche mercaptanartig riechen (Cahours).

Zinnsesquiäthylsulfür: $(C_4H_5)_3Sn_2S$. Theilt man eine alkoholische Lösung des Oxyds in zwei gleiche Theile, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoff, entfernt durch Verdunsten den Ueberschuss des Schwefelwasserstoffs und setzt die zweite Hälfte des Oxyds zu, so scheidet sich das Sulfür als schweres Oel ab, welches über Schwefelsäure getrocknet wird. Es ist klar, bernsteingelb gefärbt stark lichtbrechend von widrigem Geruch (Cahours. Kulmiz).

Zinnbiäthyl.

Zinnteträthyl, Stannbiäthyl, Zinnbiäthylid. Formel: $(C_4H_5)_2Sn$ oder $(C_4H_5)_4Sn_2$. Es entsteht bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Zinnäthyljodür oder Zinnsesquiäthyljodür, indem das Jod durch Aethyl ersetzt wird:

$$(C_4H_5)_2Sn_2I_2 + 2\,C_4H_5Zn = (C_4H_5)_4Sn_2 + 2\,ZnI$$
$$(C_4H_5)_3Sn_2I + C_4H_5Zn = (C_4H_5)_4Sn_2 + ZnI$$

Ausserdem bildet es sich bei der Destillation des Zinnäthyls unter Abscheidung von metallischem Zinn. Auch lässt es sich durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Zinnchlorid erhalten (Bukton).

Zur Darstellung bringt man krystallisirtes Zinnäthyljodür allmälig zu einer ätherischen Lösung von Zinkäthyl, wobei die Krystalle rasch unter mässiger Wärmeentwickelung sich lösen, so dass zuletzt eine syrupdicke Flüssigkeit erhalten wird. Es ist gut, hierbei das Zinkäthyl überschüssig zu lassen. Wird die Flüssigkeit hierauf destillirt, so steigt der Siedepunkt rasch von 70° auf 180°C; zwischen 180° und 200°C. geht der grössere Theil des Products über, während Jodzink und etwas Zinkäthyl in der Retorte zurückbleiben. Das Destillat enthält etwas Zinkäthyl, was durch Wasser unter Zusatz von Essigsäure zersetzt wird; das hierbei sich abscheidende schwere Oel wird von der überstehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt (Frankland).

Das Zinnbiäthyl ist eine klare farblose Flüssigkeit, die bei — 13°C. noch nicht erstarrt, von 1,87 specif. Gewicht bei 23°C. Es siedet bei 181°C. unzersetzt. Seine Dampfdichte beträgt 8,021, wonach der Formel $(C_4H_5)_4Sn_2$ 4 Vol. Dampf entsprechen (Frankland).

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether. Es besitzt einen sehr schwachen ätherartigen Geruch, und etwas metallischen doch nicht unangenehmen Geruch. Es lässt sich entzünden und brennt mit dunkler tief blau gesäumter Flamme, unter Ausstossung weisser Dämpfe von Zinnoxyd. In Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzenderer Lichterscheinung.

Behandelt man es mit Jod, so löst sich dieses mit brauner Farbe, die allmälig wieder verschwindet; fährt man mit dem Zusatz von Jod fort, so lange die braune Farbe bei gewöhnlicher Temperatur

noch verschwindet, und destillirt hierauf, so geht zuerst Aethyljodür dann aber Zinnsesquiäthyljodür über (Bukton. Frankland).

Lässt man das Jod dagegen in gelinder Wärme darauf einwirken, so geht die Zersetzung weiter in dem nämlichen Sinne fort und man erhält ein Gemenge von Aethyljodür und Zinnäthyljodür (Cahours).

Wird endlich Zinnbiäthyl mit überschüssigem Jod in eine Röhre eingeschmolzen und stärker darin erhitzt, so erhält man nur Aethyljodür neben rothem Jodzinn (Cahours).

In ähnlicher Weise verhält sich das Zinnbiäthyl gegen Brom.

Das Zinnbiäthyl wird von Wasser nicht verändert; concentrirte wässerige Salzsäure wirkt in der Kälte ebensowenig ein; erhitzt man die Mischung über Quecksilber auf 80° bis 90° C., so entwickeln sich Gasblasen von Aethylwasserstoff und es entsteht Zinnsesquiäthylchlorür. Die Umsetzung erfolgt indessen sehr langsam (Frankland) nach der Gleichung:

$$(C_4H_5)_4Sn_2 + HCl = C_4H_5 . H + (C_4H_5)_3Sn_2Cl.$$

Nach Cahours gelingt diese Umwandlung am besten, wenn man ein Gemenge von Zinnbiäthyl mit concentrirter Salzsäure in eine Glasröhre einschliesst und einige Stunden im Wasserbad erhitzt. Lässt man unter Anwendung von mehr Salzsäure die Einwirkung länger andauern, so entsteht krystallisirtes Zinnäthylchlorür.

Zinnbiäthyl mischt sich mit Zinnchlorid unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, indem es damit zu Zinnsesquichlorid sich vereinigt.

Mit Zinnäthylchlorür lässt sich das Zinnbiäthyl zwar auch vermischen, ohne indess wenigstens bei gemässigteren Wärmegraden chemisch darauf einzuwirken (Bukton).

Zinnäthyle von zweifelhafter Zusammensetzung.

Wir rechnen hierzu die von Löwig als Acetstannäthyl- Aethstannäthyl- Methylenstannäthyl- und Elaylstannäthyl-Verbindungen bezeichneten Körper, sowie eine von Cahours dargestellte, dem Methylenstannäthyljodür isomere Substanz.

Acetstannäthyl: $(C_4H_5)_3Sn_4$. Wenn man, wie früher (S. 1016) angegeben, die ätherische Lösung der durch Behandlung von Zinnnatrium mit Aethyljodür entstandenen Radicale mit Weingeist vermischt eindampft, so fällt auf Zusatz von Wasser zu der weingeistigen Lösung zuerst wesentlich dieses Radical heraus, welches aber nicht im reinen Zustande erhalten wurde.

Von den Verbindungen des Acetstannäthyls ist zunächst das Jodür dadurch zu erhalten, dass man das Gemenge der Radicale mit Jod sättigt, in Weingeist löst und diese Lösung verdunstet. Es scheiden sich hierbei gewöhnlich zuerst Methylenstannäthyljodür, dann aber sternförmig gruppirte Nadeln von Acetstannäthyljodür aus.

Acetstannäthyljodür: $(C_4H_5)_3Sn_4I$, bildet kleine nadelförmige Krystalle, die in Wasser unlöslich, in Weingeist und in Aether leicht löslich sind. Es ist fast geruchlos. Das Acetstannäthylbromür gleicht ihm durchaus.

Acetstannäthyloxyd. Es wird durch Ammoniak aus dem Jodür als ein weisses amorphes in Kali lösliches Pulver gefällt. Seine Salze sind kaum in Wasser, aber in Weingeist löslich.

Das salpetersaure Acetstannäthyloxyd, $(C_4H_5)_3Sn_4O . NO_5$, bildet

kleine glänzende ziemlich harte Krystalle. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether (Löwig).

Aethstannäthyl: $(C_4H_5)_5Sn_4$. Das Radical ist für sich nicht genauer bekannt. Die Verbindungen gleichen im Allgemeinen den entsprechenden Zinnsesquiäthylverbindungen, doch sind sie weniger flüchtig, specifisch leichter, und dickflüssiger als diese.

Aethstannäthylbromür, $(C_4H_5)_5Sn_4Br$, ist eine dicke Flüssigkeit von 1,48 specif. Gewicht.

Aethstannäthyljodür, $(C_4H_5)_5Sn_4I$, ist eine farblose dickölige Flüssigkeit von 1,724 specif. Gewicht.

Aethstannäthyloxyd lässt sich aus dem schwefelsauren Salz durch Versetzen mit Barytwasser, Verdunsten zur Trockne, Ausziehen mit Weingeist und Verdunsten dieser Lösung unter einer Glocke neben Schwefelsäure in warzenförmigen Drusen krystallisirt erhalten. Es bläut rothes Lackmuspapier, schmeckt ätzend und scharf. In Wasser löst es sich wenig, leicht in Weingeist oder Aether. Es zieht Kohlensäure aus der Luft an und giebt mit Säuren krystallisirbare in Weingeist leicht lösliche Salze. Das salpetersaure Salz gleicht dem salpetersauren Zinnsesquiäthyloxyd.

Das schwefelsaure Aethstannäthyloxyd, $(C_4H_5)_5Sn_4O.SO_3$ wurde erhalten, indem das ursprüngliche Gemenge der Jodüre mit Wasser destillirt (nachdem zuvor die krystallisirbaren Jodüre getrennt waren), das Destillat mit Weingeist und Silberoxyd versetzt wurde, worauf nach Zusatz von Schwefelsäure durch Verdunsten ein Gemenge von schwefelsaurem Zinnsesquiäthyloxyd und schwefelsaurem Aethstannäthyloxyd krystallisirte, wovon letzteres als schwerer löslich zuerst anschoss.

Es bildet kleine Krystallnadeln, die an der Luft schnell undurchsichtig werden. In Wasser ist es fast gar nicht in Weingeist schwer löslich.

Elaylstannäthyl, $(C_4H_5)_4Sn_4$, ist dem Zinnäthyl polymer. Nach Löwig ist es unter den Radicalen enthalten, welche aus der kalten weingeistigen Lösung nach Abscheidung von Zinnäthyl und Acetstannäthyl durch Wasser gefällt werden. Es ist ölig, von 1,410 specif. Gewicht.

Elaylstannäthylbromür, $(C_4H_5)_4Sn_4Br$, gleicht im Aussehen dem Jodür. Wenn das durch Wasser gefällte Gemenge der Radicale in Aetherweingeist gelöst und mit Brom gesättigt wird, so hinterbleibt es mit ölartigen Bromüren gemengt, die man durch Abpressen entfernt. Aus Aether wiederholt umkrystallisirt wird es rein erhalten.

Das Chlorür gleicht demselben durchaus.

Elaylstannäthyljodür, $(C_4H_5)_4Sn_4I$, krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Tafeln, manchmal auch in schuppigen oder nadelförmigen Krystallen, die sich fettig anfühlen und leicht zerbrechlich sind. In Wasser ist es ganz unlöslich, leicht löslich in Weingeist und besonders in Aether.

Elaylstannäthyloxyd gleicht im Aeusseren ganz dem Zinnäthyloxyd, ist wie dieses in Ammoniak unlöslich, wird aber durch überschüssig zugesetztes Kali nach dem Fällen wieder gelöst. Es soll durch eine geringe Löslichkeit in Weingeist und in Aether von dem Zinnäthyloxyd sich unterscheiden. Die Salze desselben sind farblos, in Weingeist und Aether löslich und werden durch viel Wasser aus der weingeistigen Lösung gefällt.

Das salpetersaure Elaylstannäthyloxyd, $(C_4H_5)_4Sn_4O.NO_5$

hat Löwig dadurch erhalten, dass er das wie oben erwähnt unrein dargestellte Radical in Aetherweingeist löste, und soviel salpetersaures Silberoxyd zufügte, als zur Umsetzung nöthig war. Beim Verdunsten hinterblieb ein öliger Rückstand, worin sich später Krystalle bildeten; sie lösten sich in Aether theilweise und aus der Lösung krystallisirte beim Verdunsten obiges Salz.

Methylenstannäthyl, $(C_4H_5)_2 Sn_2$, ebenfalls dem Zinnäthyl polymer, ist als Radical von Löwig nicht beobachtet worden. Die Jodverbindung wurde nach dem Ausfällen der Radicale aus der weingeistigen Lösung beim Verdunsten in den zuerst sich abscheidenden Krystallen erhalten.

Das Jodür, $(C_4H_5)_2 Sn_2 I$, bildet kleine harte tafelförmige Krystalle, die in Weingeist sich schwer lösen. Das Chlorür, $(C_4H_5)_2 Sn_2 Cl$, scheidet sich aus der heissen weingeistigen Lösung in glänzend weissen Blättchen aus. Das Oxyd wird durch Ammoniak aus diesen Verbindungen gefällt und gleicht ganz dem Zinnäthyloxyd (Löwig).

Von der gleichen Zusammensetzung sind von Cahours und Frankland Verbindungen beschrieben worden, die unter einander und von dem Methylenstannäthyljodür wesentlich abweichen.

Lässt man nach Cahours Jod auf Zinnsesquiäthyl einwirken, so entsteht ausser Zinnsesquiäthyljodür eine mit einem ausserordentlichen Geruch begabte Flüssigkeit. Es ist eine farblose leicht bewegliche Flüssigsigkeit von 1,8 specif. Gewicht, die zwischen 240° bis 250° C. siedet, mit Ammoniak einen weissen flockigen Niederschlag bildet und durch überschüssiges Jod in der Wärme in Zinnäthyljodür verwandelt wird. Die Zusammensetzung ist der Analyse zufolge durch die Formel $(C_4H_5)_2 Sn_2 I$ ausgedrückt. In den späteren Abhandlungen von Cahours wird auf diese Verbindung keine Rücksicht genommen. Die von Frankland aus dem Zinnbiäthylbimethyl durch Einwirkung von Jod erhaltene gleich zusammengesetzte Substanz (vergl. S. 1036) ist eine unzersetzt nicht flüchtige Flüssigkeit.

Endlich haben wir noch kurz zu erwähnen, dass Löwig noch ein Radical $(C_4H_5)_6 Sn_4$ anführt, das sich aus der Aetherlösung der Radicale beim Verdunsten zuerst abscheidet, und eine schwarze schmierige Masse bildet. Beim Verdunsten seiner Aetherlösung an der Luft giebt es ein weisses zusammenbackendes Pulver. Die Verbindungen wurden nicht näher untersucht.

Kekulé leitet die von Löwig erhaltenen anomalen Zinnäthylverbindungen von den einfacher zusammengesetzten Radicalen durch theilweise Vertretung von Aethyl durch Jod (oder Chlor u. s. w.) ab, indem er dabei die Formeln der Radicale vervielfacht.

Aus Zinnäthyl, dem er die Formel $(C_4H_5)_4 Sn_4$ beilegt, leitete er das Acetstannäthyljodür $(C_4H_5)_3 Sn_4 I$ in dieser Weise ab; es ist hierbei nur nicht einzusehen, weshalb die vorher 4 Aeq. Jod aufnehmende Menge von Zinnäthyl $(C_4H_5)_4 Sn_4$ nach Vertretung von 1 Aeq. Aethyl durch Jod, kein weiteres Jod mehr zu binden vermag.

Aus dem Zinsesquiäthyl $(C_4H_5)_6 Sn_4$ leitet er durch Vertretung von 1 Aeq. Aethyl durch Jod das Aethstannäthyljodür $(C_4H_5)_5 Sn_4 I$ ab, durch Vertretung von 2 Aeq. Aethyl durch Jod aber das Methylenstannäthyljodür $(C_4H_5)_4 Sn_4 I_2$, dessen Molekularformel er verdoppelt. Auch hier gilt die obige Bemerkung, dass diese Jodüre kein weiteres Jod mehr aufnehmen können, wie nach ihrer Ableitung der Fall sein

sollte. Von dem Radical Aethstannäthyl, dem Kekulé die Formel $(C_4H_5)_{10}Sn_8$ giebt, leitet er endlich durch Vertretung von 2 Aeq. Aethyl durch Jod das Elaylstannäthyljodür ab, indem er dafür die Formel $(C_4H_5)_8Sn_8I_2$ giebt.

Strecker hatte schon vor längerer Zeit die Vermuthung ausgesprochen, dass das Löwig'sche Methylenstannäthyljodür und das Elaylstannäthyljodür Sauerstoff enthalten möchten, der durch die Analyse nicht direct bestimmbar ist, und dafür folgende Formeln gegeben:

Methylenstannäthyljodür . . $(C_4H_5)_2Sn_2IO$
Elaylstannäthyljodür . . . $(C_4H_5)_2Sn_2IO_3$

Diese Sauerstoffmengen haben bei dem hohen Atomgewicht der Verbindung auf den procentischen Gehalt an den anderen Elementen keinen sehr grossen Einfluss, so dass die Formeln wohl mit den Analysen in Uebereinstimmung zu bringen waren. Später angestellte Versuche zeigten, dass man in der That solche Verbindungen, welche mit den Löwig'schen in den Eigenschaften wesentlich übereinstimmen, durch directe Verbindung von Zinnäthyljodür (oder Chlorür) und Zinnäthyloxyd darstellen kann (s. S. 1017u.1018) wodurch die Richtigkeit der Ansicht von Strecker bewiesen scheint.

Als Versuch zur Erklärung der anomalen Zusammensetzung des Aethstannäthyljodürs hatte Strecker die Hypothese aufgestellt, dass dasselbe ebenfalls ein Oxyjodür von zwei verschiedenen Radicalen sei nämlich von Zinnäthyl und von Zinnsesquiäthyl, indem er dafür die Formel $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3Sn_2\\(C_4H_5)_2Sn_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}I\\O_2\end{matrix}$ vorschlug. Directe Versuche zur Zusammensetzung solcher gemischten Verbindungen haben ihm gezeigt, dass man in der That basische Salze erhalten kann, welche gleichzeitig Zinnäthyloxyd und Zinnsesquiäthyloxyd enthalten. Durch Auflösen von Zinnäthyloxyd in einer Lösung von schwefelsaurem Zinsesquiäthyloxyd erhielt er beim Verdunsten farblose durchsichtige Krystalle, von der Formel $(C_4H_5)_4Sn_3O_2.SO_3 = \left.\begin{matrix}(C_4H_5)_3Sn_2\\(C_4H_5)\ Sn\end{matrix}\right\}O_2.SO_3$, die den Löwig'schen Aethstannäthylverbindungen zwar nicht zugehören, aber doch analog zusammengesetzt sind.

Was das Acetstannäthyljodür betrifft, so wurde die Möglichkeit ausgesprochen, dass es ein Oxyjodür zweier Radicale sei, nämlich von Zinnäthyl und dem noch unbekannten aber voraussichtlich möglichen Radicals $(C_4H_5)Sn_2$, wie die Formel $\left.\begin{matrix}(C_4H_5)_2Sn_2\\(C_4H_5)\ Sn_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O_2\\I\end{matrix}$ es ausdrückt. Letztere Ansichten bedürfen jedoch, bevor sie annehmbar erscheinen, directer Versuche. Cahours giebt an, dass er trotz vielfach veränderter Verhältnisse bei seinen zahlreichen Versuchen niemals die Löwigs'schen Verbindungen von anomaler Zusammensetzung erhalten habe.

Zinnamyle.

Stannamyle. Sie wurden von A. Grimm unter Löwig's Leitung untersucht, wobei im Allgemeinen dasselbe Verfahren befolgt wurde, welches Löwig bei seinen Untersuchungen der Zinnäthyl-

verbindungen befolgt hatte. Grimm[1]) glaubt vier verschiedene Radicale annehmen zu können, nämlich:

Bistannamyl	$(C_{10}H_{11})\,Sn_2$
Stannamyl	$(C_{10}H_{11})\,Sn$
Methylenstannamyl . .	$(C_{10}H_{11})_2\,Sn_2$
Methstannamyl . . .	$(C_{10}H_{11})_3\,Sn_2$
Methstannbiamyl . . .	$(C_{10}H_{11})_4\,Sn_2$

Zur Darstellung dieser Verbindungen wurde eine Legirung von 1 Thl. Natrium und 6 Thln. Zinn mit der doppelten Menge von Sand fein gepulvert in einem kleinen Glaskolben mit Amyljodür zu einer breiartigen Masse vermischt, ein Destillationsrohr aufgesetzt, und die Mischung einige Minuten stehen gelassen. Trat dann die Einwirkung nicht von selbst ein, so wurde im Wasserbad bis zur beginnenden Reaction erwärmt, worauf in Folge der stattfindenden Wärmeentwickelung alles überschüssige Amyljodür abdestillirte, so dass der Rückstand eine trockene gelbgefärbte Masse bildete. Der Inhalt mehrerer solcher Kölbchen wurde nach dem Erkalten in eine mit Aether fast ganz gefüllte Flasche gebracht, umgeschüttelt und nach dem Absetzen die klare rothgefärbte ätherische Lösung in eine Retorte abgegossen, worin sie mit etwa $^1/_8$ ihres Volumens wasserfreiem Weingeist vermischt wurde. Der Aether wurde hierauf vollständig abdestillirt und eine Trennung der verschiedenen Verbindungen nach mehreren Verfahren bewerkstelligt, von welchen wir folgende als das einfachste näher beschreiben. Der Rückstand in der Retorte besteht aus einer dunkelrothen schmierigen harzartigen Masse und einer gelben weingeistigen Lösung, welche letztere abgegossen, mit Jod gesättigt und mit Aether versetzt wurde, worin das Jodür des Methstannbiamyls gelöst blieb und durch Abdampfen erhalten wurde. Der Rückstand in der Retorte wurde in Aether gelöst, die Lösung mit Jod gesättigt, der Aether abdestillirt und der Rückstand in wasserfreiem Weingeist gelöst. Diese Lösung wurde in überschüssige Kalilauge gegossen, wobei ein Gemenge der Oxyde von Bistannamyl, Methylenstannamyl und Stannamyl herausfiel, während das Methstannamyloxyd grösstentheils im Weingeist gelöst blieb. Durch Ausziehen des Niederschlags mit Aether lösten sich die Oxyde von Bistannamyl und Methstannamyl, während die Oxyde von Stannamyl und Methylenstannamyl ungelöst blieben. Letztere wurden durch Behandeln mit Weingeist und etwas Schwefelsäure in der Wärme getrennt, indem das schwefelsaure Methylenstannamyloxyd in Lösung überging (woraus es durch Wasser sich niederschlagen liess), während das schwefelsaure Stannamyloxyd ungelöst blieb. Aus der Aetherlösung wurden durch Abdestilliren des Aethers die Oxyde erhalten, welche durch kalten Weingeist sich trennen liessen, wobei das Methstannamyloxyd sich löst, Bistannamyloxyd aber grösstentheils ungelöst bleibt.

Die Radicale der so erhaltenen Verbindungen sind fettartige schmierige Massen, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und um so leichter löslich in Weingeist, je weniger Zinn sie enthalten. Sie besitzen keinen hervorstechenden Geruch, rauchen nicht an der Luft, reduciren Silberlösung, und werden von rauchender Salpeter-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 385; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 383; Pharmac. Centralbl. 1854. S. 817.

säure äusserst heftig oxydirt. Ebenso wirkt Brom heftig auf sie ein, und auch Jod in weingeistiger Lösung entwickelt Wärme. Jhre ätherische Lösung oxydirt sich beim Verdampfen an der Luft; die Oxyde reagiren alkalisch, lösen sich in Säuren und werden durch Ammoniak wieder abgeschieden. Die Radicale und ihre Verbindungen sind nicht unzersetzt flüchtig (?).

Von den Verbindungen, welche wegen der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften sich nur schwierig von einander trennen lassen und von welchen mit Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, dass sie nicht alle im reinen Zustande untersucht wurden, sind die folgenden näher beschrieben.

Verbindungen des Bistannamyls: $(C_{10}H_{11})\,Sn_2$. Das Oxyd ist eine terpentinartige in der Kälte spröde durchsichtige Masse, schwerlöslich in Weingeist, leichtlöslich in Aether oder Aetherweingeist. Das Chlorür ist gleichfalls eine durchsichtige Masse, in Aether und Weingeist löslich, von der Formel $(C_{10}H_{11})\,Sn_2\,Cl$. Auch das schwefelsaure Salz ist amorph, durchsichtig.

Verbindungen des Stannamyls: $(C_{10}H_{11})\,Sn$. Das Oxyd ist ein weisses amorphes in Aether unlösliches Pulver, das in kochendem Weingeist etwas löslich ist. Das Chlorür $(C_{10}H_{11})\,Sn\,Cl$ bildet über 15°C. ein dickes durchsichtiges Oel, das bei etwa 5°C. zu einer krystallinischen Masse erstarrt; es riecht schwach kampherartig, fühlt sich fettig an und brennt mit heller grüngesäumter Flamme. In Weingeist und in Aether löst es sich leicht auf. Das schwefelsaure Salz $(C_{10}H_{11})\,SnO\,.\,SO_3$ ist ein weisses amorphes in Wasser und Aether unlösliches Pulver, das etwas in Weingeist sich löst.

Verbindungen des Methylenstannamyls: $(C_{10}H_{11})_2\,Sn_2$. Das Oxyd gleicht dem Stannamyloxyd. Das Chlorür $(C_{10}H_{11})_2\,Sn_2\,Cl$ [vielleicht $(C_{10}H)_2\,Sn_2\,ClO$] ist in Weingeist schwieriger als das Stannamylchlorür löslich, riecht etwas stärker und scheidet sich aus der weingeistigen Lösung in säulenförmigen Krystallen ab, die bei 70°C. schmelzen. Das schwefelsaure Salz $(C_{10}H_{11})_2\,Sn_2\,O\,.\,SO_3$ ist in Weingeist leicht löslich, und wird aus dieser Lösung durch Wasser als ein weisses flockiges Pulver abgeschieden, welches bei 100°C. harzartig zusammenbackt.

Verbindungen des Methstannamyls: $(C_{10}H_{11})_3\,Sn_2$. Das Oxyd ist eine dicke ölige Masse, die sich in Aether löst. Das Chlorür $(C_{10}H_{11})_3\,Sn_2\,Cl$ ist ein schwach gelbgefärbtes in Wasser unlösliches, in Weingeist und in Aether unlösliches Oel. Das schwefelsaure Salz $(C_{10}H_{11})_3\,Sn_2\,O\,.\,SO_3$ bleibt beim Verdunsten seiner weingeistigen Lösung als durchsichtige amorphe Masse zurück, die auch in Aether, nicht in Wasser löslich ist.

Verbindungen des Methstannbiäthyls: $(C_{10}H_{11})_4\,Sn_2$. Das Oxyd $(C_{10}H_{11})_4\,Sn_2\,O$ ist ein farbloses dünnflüssiges in Weingeist lösliches Oel von jasminartigem Geruch. Das Chlorür $(C_{10}H_{11})_4\,Sn_2\,Cl$ ist gleichfalls ein farbloses Oel, auch in wasserhaltigem Weingeist löslich, aber durch mehr Wasser daraus fällbar. Das Jodür $(C_{10}H_{11})_4\,Sn_2\,I$ krystallisirt bei niederer Temperatur, schmilzt aber leicht zu einer ölartigen Flüssigkeit.

Da die analog zusammengesetzten Verbindungen, das Zinnbimethyl und Zinnbiäthyl überhaupt keine Verbindungen mehr eingehen,

so sind obige Formeln unwahrscheinlich und die Analysen wahrscheinlich mit Gemengen vorgenommen.

Zinnmethyle [1]).

Die Zinnmethylverbindungen sind den Verbindungen des Zinns mit Aethyl analog zusammengesetzt, gleichen ihnen im Allgemeinen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften und haben entsprechende Bildungsweisen wie diese. Man kennt jetzt folgende von diesen Verbindungen:

Zinnmethyl (Radical) . .	$(C_2H_3)Sn$ oder $(C_2H_3)_2Sn_2$
Zinnmethyloxyd	$(C_2H_3)SnO$ oder $(C_2H_3)_2Sn_2O_2$
Zinnsesquimethyl (Radical)	$(C_2H_3)_3Sn_2$
Zinnsesquimethyloxyd . . .	$(C_2H_3)_3Sn_2O$
Zinnbimethyl	$(C_2H_3)_2Sn$ oder $(C_2H_3)_4Sn_2$

wozu noch eine Anzahl analoger Verbindungen kommt, worin ein Theil des Methyls durch Aethyl vertreten ist.

Zinnmethyl.

Zinnbimethyl: $(C_2H_3)Sn$ oder $(C_2H_3)_2Sn_2$. Das Radical wird durch Erhitzen von Methyljodür mit Zinnnatrium (1 Thl. Natrium auf 5 Thle. Zinn) in zugeschmolzenen Glasröhren auf 130° C. gebildet, und durch Ausziehen des Inhalts der Röhren mit Aether und Verdampfen der Lösung im Kohlensäuregas nicht ganz rein als eine ölige schwere etwas nach Schimmel riechende Flüssigkeit erhalten. Sie ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und in Aether leicht löslich und wird beim Erhitzen für sich unter Abscheidung von metallischem Zinn in flüchtiges Zinnbimethyl verwandelt. Die alkoholische Lösung giebt mit salpetersaurem Silberoxyd einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber.

Zinnmethyl-Verbindungen. Als Ausgangspunkt zur Darstellung derselben dient das durch Behandlung von Zinn mit Methyljodür darzustellende Zinnmethyljodür, welches von Frankland zuerst beobachtet, dann von Cahours und Riche etwas näher beschrieben, zuletzt von Cahours genauer untersucht wurde.

Zinnmethylbromür, $(C_2H_3)SnBr$ oder $(C_2H_3)_2Sn_2Br_2$ wird durch Behandlung des Zinnmethyloxyds mit überschüssiger Bromwasserstoffsäure nach dem Concentriren der Flüssigkeit in Krystallen erhalten, die durch Umkrystallisiren in Weingeist zu reinigen sind. Es sind farblose Prismen, isomorph dem entsprechenden Chlorür. Es siedet bei 208° bis 210° C. unzersetzt. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, leichter noch in Weingeist (Cahours).

Zinnmethylchlorür: $(C_2H_3)SnCl$ oder $(C_2H_3)_2Sn_2Cl_2$. Das Zinnmethyloxyd löst sich leicht in überschüssiger Salzsäure; die Lösung scheidet beim Verdunsten das Chlorür in schönen Prismen ab, die bei 90°C. schmelzen. Es siedet bei 188° bis 190°C.; seine Dampfdichte

[1]) Frankland, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXV, S. 346; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 421; Pharmac. Centralbl. 1853. S. 38. — Cahours u. Riche, Compt. rend. T. XXXVI, p. 1001; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 316; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 355; Pharmac. Centralbl. 1853, S. 485. — Cahours, Annal. de chim. et de phys [3.] T. LVIII, p. 5; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIV, S. 367; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 1; Pharm. Centralbl. 1859, S. 820.

wurde bei 265° C. zu 7,731 gefunden, wonach der Formel $(C_2H_3)_2 Sn_2 Cl_2$ vier Vol. Dampf entsprechen. Es ist in Wasser, mehr noch in Alkohol und in Aether löslich (Cahours).

Zinnmethyljodür: $(C_2H_3)Sn\,I$ oder $(C_2H_3)_2 Sn_2 I_2$. Diese Verbindung entsteht analog wie die entsprechende Aethylverbindung bei der Einwirkung des Zinns auf Methyljodür im Sonnenlicht (Frankland) oder in der Hitze (Cahours und Riche). Zur Darstellung derselben erhitzt man $2^1/_2$ bis 3 Thle. Methyljodür mit 1 Thl. Zinnfolie in zugeschmolzenen Röhren auf 150° bis 160° C. während 12 bis 15 Stunden. Nach dem Erkalten ist der Inhalt der Röhren ein Gemenge einer braunen Flüssigkeit und schwefelgelber Krystalle. Wird dieses Gemenge einer fractionirten Destillation unterworfen, so geht zuerst etwas Methyljodür über, worauf der Siedepunkt allmälig bis 230° C. steigt, und zuletzt nur rothes Jodzinn hinterbleibt. Das Destillat scheidet beim Erkalten gelbe Krystalle von Zinnmethyljodür ab, von denen man die Flüssigkeit abgiesst, die hauptsächlich aus Zinnsesquimethyljodür besteht. Wird diese Flüssigkeit nochmals retificirt, so giebt namentlich der zuletzt überdestillirende Antheil noch weitere Krystalle von Zinnmethyljodür.

Die abgeschiedenen Krystalle werden zwischen Papier gepresst, hierauf in eine Mischung von Weingeist und Aether gelöst und durch Verdunsten in einem flachen Gefäss neben einer Schale mit concentrirter Schwefelsäure bei abgehaltenem Licht daraus wieder von beträchtlicher Grösse erhalten (Cahours).

Es bildet (gelbe ?) schiefe rhombische Krystalle, die an der Luft etwas opalisirend werden. Sie schmelzen bei etwa 30° C. zu einer geschmolzenen Schwefel ähnlich aussehenden Flüssigkeit, die beim Erkalten zu deutlich ausgebildeten rhombischen Prismen erstarrt, wenn man die zuerst entstandene Decke durchstösst und den noch flüssigen Antheil abgiesst. Ihr specif. Gewicht beträgt 2,872 bei 22° C. Es siedet regelmässig bei 228° C. In Wasser namentlich in der Wärme, besonders aber in Weingeist, Holzgeist, Aceton oder Aether lösen sie sich in beträchtlicher Menge. Ammoniak scheidet daraus weisses Zinnmethyloxyd ab, das in überschüssigem Ammoniak nicht löslich ist (Cahours).

Zinnmethyloxyd: $(C_2H_3)SnO$ oder $(C_2H_3)_2 Sn_2 O_2$. Es wird aus der Lösung des Jodürs durch überschüssiges Ammoniak gefällt, der Niederschlag abfiltrirt, mit sehr verdünntem Weingeist ausgewaschen, und getrocknet.

Es ist ein weisses amorphes Pulver ohne Geschmack, unlöslich in Wasser, Weingeist, Aether und wässerigen Alkalien. Beim Erhitzen für sich zersetzt es sich unter Entwickelung des Geruchs nach Zinnsesquimethyloxyd.

Beim Erhitzen mit überschüssigem Aetzkali verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Zinsesquimethyloxyd, während zinnsaures Kali im Rückstand bleibt:

$$3[(C_2H_3)SnO] + KO = KO\,.\,SnO_2 + (C_2H_3)_3\,Sn_2O.$$

Die meisten Säuren lösen das Oxyd auf, indem sie damit krystallisirbare Verbindungen geben.

Ameisensaures Zinnmethyloxyd: $(C_2H_3)SnO\,.\,C_4HO_3$. Man löst Zinnmethyloxyd in verdünnter Ameisensäure, verdunstet die Lösung und erhält hierdurch schöne Prismen, die durch Abpressen und

Umkrystallisiren aus Weingeist völlig rein erhalten werden. Beim Erhitzen sublimiren sie nur zum Theil unzersetzt (Cahours).

Buttersaures Zinnmethyloxyd, $(C_2H_3)SnO.C_8H_7O_3$, und essigsaures Zinnmethyloxyd, $(C_2H_3)SnO.C_4H_3O_3$, lassen sich in derselben Weise wie das ameisensaure Salz darstellen, dem sie im höchsten Grad ähnlich sind.

Schwefelsaures Zinnmethyloxyd, $(C_2H_3)SnO.SO_3$ wird durch doppelte Zersetzung des Jodürs mit schwefelsaurem Silberoxyd oder durch Auflösen des Oxyds in wenig überschüssiger Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure in oft beträchtlich grossen farblosen Prismen krystallisirt erhalten. An der Luft werden die Krystalle matt. Sie lösen sich leicht in Wasser besonders in der Wärme; in Alkohol sind sie selbst beim Kochen fast unlöslich. Beim Erhitzen werden sie vollständig unter Entwickelung eines stechenden Geruchs zersetzt (Cahours).

Ausser obigen genauer untersuchten Salzen hat Cahours noch das valeriansaure und caprylsaure Salz dargestellt, welche leicht krystallisiren und in Alkohol löslich sind.

Zinnsesquimethyl.

Zinntrimethyl, $(C_2H_3)_3Sn_2$ ist für sich nicht bekannt, aber Verbindungen desselben entstehen auf verschiedene Weise, nämlich:

1) bei der Einwirkung von Zinn auf Methyljodür bei 130° bis 160°C. neben Zinnmethyljodür und Jodzinn $3(C_2H_3I) + 3Sn = (C_2H_3)_3Sn_2I + SnI_2$

2) Bei der Einwirkung von Jod auf Zinnbimethyl bei gewöhnlicher Temperatur neben Methyljodür $(C_2H_3)_4Sn_2 + 2I = (C_2H_3)_3Sn_2I + C_2H_3I$.

3) bei dem Kochen von Zinnmethyljodür mit überschüssigem Kalihydrat neben Zinnsäure: $3[(C_2H_3)SnI] + 3KO = (C_2H_3)_3Sn_2O + SnO_2 + 3KI$.

Zur Darstellung der Verbindungen wendet man am besten das Erhitzen von Zinn mit Methyljodür in zugeschmolzenen Röhren auf 150° bis 160°C. an, und trennt das Zinnmethyljodür von dem Zinnsesquimethyljodür durch wiederholte Rectificationen. Wird hierbei das bei 180° bis 200°C. Uebergehende so lange retificirt, bis es beim Erkalten sich nicht mehr trübt, und keine Krystalle von Zinnjodid abscheidet, so ist es reines Zinnsesquimethyljodür (Cahours).

Zinnsesquimethyljodür: $(C_2H_3)_3Sn_2I$. Es ist eine farblose dünne Flüssigkeit von 2,155 specif. Gewicht bei 18° C., die bei 188° bis 190°C. unzersetzt siedet. Seine Dampfdichte ist bei 260°C. zu 10,325 entsprechend einer Condensation auf 4 Vol. Es riecht stechend, senfölartig, doch weniger stark als die entsprechende Aethylverbindung. Es erstarrt nicht in einer Kältemischung von Salz und Eis, sogleich aber in einer Mischung von Aether und fester Kohlensäure (Cahours).

Zinnsesquimethyloxyd. Versetzt man Zinnsesquimethyljodür mit überschüssiger Kalilauge, so bleibt das Oxyd gelöst; bei der Destillation geht es mit den Wasserdämpfen über und in der Vorlage verdichtet sich neben Wasser ein krystallinisch erstarrendes Oel. Dieses wird zwischen Papier gepresst und nochmals rectificirt, wodurch das Zinnsesquimethyloxydhydrat in farblosen durchsichtigen Prismen krystallisirt erhalten wird. Es ist unzersetzt flüchtig, zerfällt aber, wenn

es einige Zeit auf eine seinem Siedepunkt nahe Temperatur erhitzt wird, in wasserfreies Oxyd und Wasser.

In Wasser löst es sich nur in geringer Menge, mehr in Weingeist; die Lösungen reagiren alkalisch und sättigen die stärksten Säuren.

Die Salze desselben sind fast alle löslich, leicht krystallisirbar, ohne Zersetzung flüchtig, von stechendem Geruch. Sie sind den Zinnsesquiäthyloxydsalzen isomorph (Cahours).

Ameisensaures Zinnsesquimethyloxyd: $(C_2H_3)_3Sn_2O.C_2HO_3$. Etwas concentrirte Ameisensäure bewirkt in einer gesättigten Lösung von Zinnsesquimethyloxyd anfangs einen Niederschlag, der sich beim Erwärmen leichter auf Zusatz von Weingeist löst. Beim freiwilligen Verdunsten entstehen schöne prismatische Krystalle, die beim gelinden Erhitzen schmelzen und in höherer Temperatur unzerzersetzt sublimiren. In Weingeist und in Aether sind sie leicht löslich.

Essigsaures Zinnsesquimethyloxyd, $(C_2H_3)_3Sn_2O.C_4H_3O_3$, wird wie obiges Salz dargestellt, und zeigt die gleichen äusseren Eigenschaften. Es destillirt ohne die geringste Zersetzung. Es ist leicht löslich in Weingeist und in Aether weniger in Wasser.

Schwefelsaures Zinnsesquimethyloxyd: $(C_2H_3)_3Sn_2O.SO_3$. Es krystallisirt in kleinen farblosen glänzenden Prismen und löst sich leicht in Alkohol und in Wasser.

Zinnbimethyl.

Zinntetramethyl: $(C_2H_3)_2Sn$ oder $(C_2H_3)_4Sn_2$. Es entsteht bei der Einwirkung von Zinkmethyl auf Zinnmethyljodür, oder Zinnsesquimethyljodür z. B. nach folgender Gleichung:

$$(C_2H_3)SnI + C_2H_3.Zn = (C_2H_3)_2Sn + ZnI.$$

Ferner bildet es sich bei der Destillation des Zinnmethyls unter Abscheidung von metallischem Zinn $(C_2H_3)_2Sn_2 = (C_2H_3)_2Sn + Sn$.

Es ist eine bei 140° bis 145° C. siedende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch. Auf Zusatz von Jod liefert sie Methyljodür und Zinsesquimethyljodür.

Dieser Verbindung in Eigenschaften und der Zusammensetzung analog sind mehrere gleichzeitig Methyl und Aethyl enthaltende Zinnverbindungen, nämlich:

Zinnäthyltrimethyl, $(C_2H_3)_3(C_4H_5)Sn_2$,
Zinnbiäthylbimethyl, $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Sn_2$,
Zinntriäthylmethyl, $(C_2H_3)(C_4H_5)_3Sn_2$,

Zinnäthyltrimethyl $(C_2H_3)_3(C_4H_5)Sn_2$. Man bringt zu Zinkäthyl allmälig Zinnsesquimethyljodür, kühlt durch Eintauchen des Gefässes in kaltes Wasser ab, und lässt Zinkäthyl im Ueberschuss vorhanden. $C_4H_5Zn + (C_2H_3)_3Sn_2I = (C_2H_3)_3(C_4H_5)Sn_2 + ZnI$. Auf Zusatz von schwach mit Essigsäure angesäuertem Wasser scheidet sich das Zinnäthyltrimethyl als schweres Oel ab, das mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt wird.

Es ist eine farblose Flüssigkeit von 1,243 specif. Gewicht, welche zwischen 125° und 128° C. siedet. Ihre Dampfdichte wurde bei 200° = 6,715 gefunden, entsprechend einer Condensation auf 4 Volume. Ihr Geruch ist ätherartig etwas stechend. Durch Jod wird sie unter Bildung von Aethyljodür in Zinnsesquimethyljodür verwandelt (Cahours):

$$(C_2H_3)_3(C_4H_5)Sn_2 + 2I = C_4H_5I + (C_2H_3)_3Sn_2I.$$

Zinnbiäthylbimethyl Zinnäthylomethylid: $(C_2H_3)(C_4H_5)Sn$

oder $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Sn_2$. Zu einer ätherischen Lösung von Zinkmethyl bringt man nach und nach Zinnäthyljodür und sorgt dafür, dass Zinkmethyl überschüssig bleibt; es entwickelt hierbei viel Wärme und das Gefäss muss daher durch Wasser abgekühlt werden. Man destillirt, versetzt das Destillat mit verdünnter Essigsäure, wobei ein Aufbrausen stattfindet und zugleich eine schwere Oelschicht sich abscheidet, welche mit Wasser gewaschen über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt wird. Es geht anfangs etwas Aether über, das Thermometer steigt rasch auf 143°C. und dann langsam bis 148°C., worauf fast Alles übergeht.

Es ist eine klare farblose Flüssigkeit von 1,232 specif. Gewicht bei 19°C., die bei — 13°C. noch nicht erstarrt und zwischen 144° und 146°C. siedet. Ihre Dampfdichte wurde bei 199°C. zu 6,838 gefunden, wonach der Formel $(C_2H_3)_2(C_4H_5)_2Sn_2$ vier Vol. Dampf entsprechen. Es besitzt einen schwach ätherartigen Geruch und einen metallischen Geschmack. Es lässt sich leicht entzünden, und lässt bei Behandlung mit Chlor, Brom oder Jod 1 Aeq. Methyl austreten. Genauer untersucht ist die Einwirkung des Jods. Dieses löst sich darin unter carmoisinrother Färbung, welche in der Kälte anfangs langsam dann rascher verschwindet. Nach Zusatz von überschüssigem Jod wird dieses durch Schütteln mit Quecksilber weggenommen, und die Flüssigkeit rectificirt. Es geht zuerst Methyljodür über, der Siedepunkt steigt rasch auf 207° C. wobei nur wenig Flüssigkeit übergeht, und es bleibt ein unzersetzt nicht flüchtiger Rückstand von der Zusammensetzung $(C_4H_5)_2Sn_2I$ (Frankland). Es ist eine strohfarbige etwas ölige bei — 13° C. nicht erstarrende Flüssigkeit, von 2,033 specif. Gewicht bei 15° C. Sie riecht äusserst stechend, unerträglich senfölartig. Beim Erhitzen auf 208° C. fängt sie an zu sieden, doch steigt das Thermometer rasch und bei 230° C. findet eine reichliche Ausscheidung von Jodzinn statt. Es ist sehr zweifelhaft, ob diese Substanz von anomaler Zusammensetzung homogen ist, vielleicht ist sie ein Gemenge von Zinnäthyljodid und Zinnäthyl zu annähernd gleichen Aequivalenten. Das Zinnäthylbimethyl wird durch wässerige Salzsäure unter Entwickelung eines Gemenges von Aethylwasserstoff und Methylwasserstoff (von ersterem über viermal mehr als von letzterem) in ein krystallinisches Salz (wahrscheinlich ein Gemenge von Zinnäthylchlorür und Zinnmethylchlorür) verwandelt (Frankland).

Zinnmethyltriäthyl, $(C_2H_3)(C_4H_5)_3Sn_2$, entsteht bei der Einwirkung von Zinnsesquiäthyljodür auf Zinkmethyl, wobei eine beträchtliche Wärmeentwickelung stattfindet. Auf Zusatz von säurehaltigem Wasser scheidet sich ein schweres Oel ab, das wie oben beschrieben gereinigt wird. Man erhält so eine farblose bei 162° bis 163°C. siedende Flüssigkeit von ätherartigem Geruch, welche durch Jod in Methyljodür und Zinsesquiäthyljodür zerlegt wird (Cahours). *A. S.*

Zinnsäure, Zinnoxyd. Das höchste Oxyd des Zinns, Formel SnO_2. Diese Verbindung kommt als Zinnstein oder Holzzinn natürlich vor (s. S. 979). Wird der Dampf von Zinnchlorid gemengt mit Wasserdampf durch eine glühende Porcellanröhre geleitet, so bildet sich nach Daubrée[1]) Salzsäure und es setzen sich Krystalle von Zinnoxyd ab; grössere wenn man das Zinnchlorid nicht durch Erhitzen verdampft, sondern in einem Strom trockener Kohlensäure diffundiren lässt, und so in die Porcellanröhre mit Wasserdampf leitet. Die so erhaltenen Zinn-

[1]) Pharm. Centralbl. 1849, S. 821.

oxydkrystalle sind farblos diamantglänzend von 6,72 specif. Gewicht; sie ritzen das Glas. Diese Krystalle sind nach Daubrée gerade rhombische Prismen; sie sie sind also verschieden von den quadratischen Octaëdern des natürlichen Zinnsteins; das Zinnoxyd ist daher dimorph; die künstlichen Krystalle sind isomorph mit dem Brookit.

Deville [1]) erhielt Zinnoxydkrystalle durch Glühen von amorphem Zinnoxyd in einem Strom von Chlorwasserstoffgas; bei einem raschen Gasstrom bilden sich grössere Krystalle als bei einem langsamen Gasstrom; diese Krystalle sind nach ihm quadratisch wie die des Zinnsteins, nicht rhombisch wie Daubrée angiebt sie erhalten zu haben.

Abel [2]) bemerkte, dass sich beim Schmelzen von unreinem Zinn glänzende sehr harte und spröde Nadeln von Zinnoxyd gebildet hatten.

Amorphes Zinnoxyd wird leicht durch Erhitzen des Zinns an der Luft erhalten; es bildet sich zuerst hier eine graue Haut, ein Gemenge von Zinnoxyd mit etwas Metall, welches früher als Zinnasche *Cinis Jovis* bezeichnet ward (doch hatte später auch das Zinnoxyd selbst diesen Namen); durch längeres Erhitzen wird es zu reinem Zinnoxyd. Wird Zinn sogleich zum Kochen erhitzt so verbrennt es mit weisser Flamme zu Zinnoxyd, früher als *Flores stanni seu Fl. Jovis* Zinnblumen bezeichnet.

Das Zinnoxyd bildet sich auch beim Glühen von Zinnoxydul oder Zinnsesquioxyd oder deren Hydrate an der Luft. Oxalsaures Zinnoxydul in kleinen Quantitäten bei Zutritt der Luft erhitzt giebt ein sehr zartes Zinnoxyd (Vogel [3]).

Das amorphe Zinnoxyd ist ein weisses oder gelbliches Pulver, welches sich beim Erhitzen vorübergehend dunkelgelb bis braun färbt; es ist hart und wird deshalb zum Poliren von Steinen, von Marmor selbst Granit wie zum Poliren und Schleifen von Stahl u. dergl. angewendet, sein specif. Gewicht ist 6,6 bis 6,9, seine cubische Ausdehnung beträgt zwischen 0° und 100°C. = 0,0016 (Kopp); oder 0,0017 (Joule und Playfair).

Zinnoxyd das krystallisirte wie das amorphe ist sehr strengflüssig und nicht verdampfbar; es wird von Säuren auch von concentrirten nicht aufgeschlossen; nach Rose bildet es beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat eine syrupartige Masse, welche beim Verdünnen mit hinreichend Wasser alles Zinnoxyd wieder fallen lässt. Beim Schmelzen mit saurem schwefelsauren Kali löst sich das Zinnoxyd, auf Zusatz von Wasser scheidet es sich wieder vollständig ab (Rose). Durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali wird Zinnoxyd nicht gelöst; nur beim Schmelzen mit kaustischem Alkali wird es löslich. Beim Schmelzen mit Schwefel bildet sich Schwefelzinn und schweflige Säure, durch Glühen in Chlorgas geht es in Zinnchlorid über (auch Zinnstein wird so zersetzt); durch Glühen mit Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd, oder Kohlenwasserstoff wird es reducirt, ebenso beim Erhitzen mit Kalium oder Natrium.

Das Zinnoxyd wird vor dem Löthrohre mit Soda leichter auf Zusatz von Borax oder besser Cyankalium in der inneren Flamme zu einem weichen dehnbaren Metallkorn reducirt. Zinnoxyd wird mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet vor dem Löthrohre blaugrün.

Das Zinnoxyd wird namentlich auch als Zusatz gebraucht bei dem

[1]) Compt. rend. T. LIII, p. 161. — [2]) Chem. Soc. Quart. Journ. Vol. X, p. 119. — [3]) Pharm. Centralbl. 1855, S. 413.

sogenannten Email, um das Glas undurchsichtig zu machen, so wie überhaupt zur Darstellung undurchsichtiger Gläser. *Fe.*

Zinnsäurehydrate. Die Zinnsäure bildet zwei in ihren Eigenschaften wesentlich verschiedene Hydrate, welche Verbindungen in der Geschichte der Chemie von Interesse sind, weil sie das erste Beispiel boten, dass zwei Körper bei gleicher Zusammensetzung ganz verschiedene Eigenschaften haben könnten; Berzelius erkannte schon 1811 das verschiedene Verhalten der beiden Hydrate, die er genauer untersuchte; er bezeichnete die Verschiedenheit bei gleicher Zusammensetzung hier zuerst als Isomerie. Später hat Fremy[1]) besonders die Zinnsäure und ihre Verbindungen untersucht; hiernach zeigen die beiden Säuren sich namentlich in der Sättigungscapacität verschieden, so dass sie eigentlich als polymer zu betrachten sind. Graham glaubt, die Ursache der Verschiedenheit liege in dem verschiedenen Gehalt an Hydratwasser, also in der verschiedenen Sättigungscapacität. Dass dem so ist, kann wohl nicht mehr bezweifelt werden.

Man unterscheidet nun die beiden Hydrate, das erste aus gewöhnlichem Zinnchlorid dargestellt als: Gewöhnliches Zinnsäurehydrat, Hydrat der $_{a}SnO_2$, das zweite aus Zinn und Salpetersäure erhalten als: Metazinnsäurehydrat oder Anomales Zinnsäurehydrat, Hydrat der $_{b}SnO_2$. Rose nimmt an, dass es vielleicht noch andere isomere Modificationen der Zinnsäure gebe.

Gewöhnliches Zinnsäurehydrat.

Gewöhnliches Zinnoxydhydrat, Hydrat der a-Zinnsäure. Dieses Hydrat wird durch Fällen von Zinnchlorid erhalten; bei Anwendung von kohlensaurem Alkali ist der gallertartige Niederschlag ein saures Salz; bei Anwendung von nicht überschüssigem kohlensauren Baryt oder kohlensaurem Kalk ist der gallertartige Niederschlag das reine Zinnsäurehydrat, das in einem Strom trockener Luft getrocknet noch 22,5 Proc. Wasser enthält, entsprechend der Formel $3\,{}_{a}SnO_2 + 7\,HO$; bei 140° C. verliert es 5 Aeq. Wasser, und es bleibt dann $3\,SnO_2 . 2\,HO$, welches Hydrat dann die gleiche Zusammensetzung hat wie das bei gleicher Temperatur getrocknete Metazinnsäurehydrat (s. S. 1040).

Das aus zinnsaurem Alkali durch Säure gefällte Zinnsäurehydrat ist im Vacuum getrocknet: $SnO . HO$.

Das frisch gefällte Zinnsäurehydrat ist gallertartig, nach dem Trocknen an der Luft bildet es harte durchscheinende dem arabischen Gummi ähnliche Stücke, welche Lackmus röthen. Das gallertartige Zinnsäurehydrat in Zinnchlorid gelöst giebt auf dem Dialysator durchscheinendes gallertartiges Zinnsäurehydrat, welches in Wasser unlöslich in verdünnten Säuren leicht löslich ist (Graham).

Das Zinnsäurehydrat ist eine Säure, doch verhält es sich stärkeren Säuren gegenüber wie eine Base, wenigstens löst es sich in Säuren, doch sind die Verbindungen sehr wenig beständig und äusserst leicht zerlegbar (vergl. Zinnoxydsalze S. 1012); man kann daher diese Verbindungen kaum als eigentliche Salze, und das Zinnoxyd nicht wohl als Base bezeichnen.

Das Zinnoxyd löst sich in der Kälte selbst in concentrirter Salzsäure zu gewöhnlichem Zinnchlorid. Im feuchten Zustande wird das

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XII, p. 462; T. XXIII, p. 393.

Hydrat auch von Salpetersäure gelöst; solche Lösungen von Zinnoxyd bilden sich auch, wenn man die Lösungen der Zinnoxydulsalze mit überschüssiger Säure versetzt der Luft aussetzt, oder mit etwas Chlor oder wenig Salpetersäure behandelt. Aus diesen sauren Lösungen fällt Kali Zinnsäurehydrat, welches in einem Ueberschuss von Kali leicht löslich ist; kohlensaures Kali giebt einen gallertartigen Niederschlag, der sich im überschüssigen Fällungsmittel wieder löst, beim längeren Stehen dieser Lösung sich aber wieder abscheidet. Auch Säuren fällen die alkalische Lösung, ein Ueberschuss von Säuren löst den Niederschlag leicht wieder.

Kohlensaures Natron fällt die Zinnoxydlösung, ein Ueberschuss löst den Niederschlag nicht vollständig; diese Lösung erfolgt aber bei Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure.

Die saure Lösung des Zinnoxydhydrats wird durch Ammoniak gefällt; der voluminöse Niederschlag von Zinnsäurehydrat löst sich in überschüssigem Ammoniak, aber nur wenn die Lösung nicht zu concentrirt war, weil sonst das entstandene Ammoniaksalz die Lösung verhindert. Verdünnte Lösungen von Zinnsäure geben keinen Niederschlag, wenn man diese in die Ammoniakflüssigkeit giesst, oder das Ammoniak auf einmal zusetzt. Weinsäure in hinreichender Menge der Zinnlösung zugesetzt verhindert die Fällung der Zinnsäure durch Ammoniak vollständig (H. Rose).

Doppelt-kohlensaures Kali oder Ammoniak fällt die Zinnoxydlösungen, der Niederschlag löst sich aber nicht im Ueberschuss der Fällungsmittel. Die Lösung von Zinnoxyd wird von phosphorsaurem Natron und bernsteinsaurem Ammoniak gefällt; Galläpfelaufguss fällt die Lösung nicht wenn sie freie Säure enthält; der in neutralen Lösungen entstandene Niederschlag löst sich leicht in überschüssiger Säure.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen Schwefelzinn, das sich in reinem oder kohlensaurem Kali in Ammoniak oder Schwefelammonium löst. Ferrocyankalium bringt erst nach einiger Zeit eine Trübung hervor, danach erstarrt die Lösung zu einer gelblichen in Salzsäure nicht löslichen Gallerte.

Salpetersaures Ammoniak und schwefelsaures Natron fällen aus der Lösung das Zinnsäurehydrat; essigsaures Natron oder ameisensaures Kali fällen es beim Kochen; es löst sich aber wieder beim Erkalten so wie beim Auswaschen mit kaltem Wasser. Die Lösung von Zinnsäurehydrat in Salzsäure wird durch verdünnte Schwefelsäure nicht gefällt; nur bei sehr grosser Verdünnung der Zinnlösung entsteht ein geringer Niederschlag, der sich aber in Salzsäure löst. Salpetersaures Silber bringt in der Lösung der Zinnsäure in Salzsäure einen Niederschlag hervor, der sich vollständig in Ammoniak löst.

Die Lösung des a-Zinnsäurehydrats in Salzsäure verhält sich wie gewöhnliches Zinnchlorid; es wird durch gelöstes Zinnchlorür nicht verändert, und durch Zusatz concentrirter Salzsäure nicht zersetzt; bei der Destillation geht Anfangs etwas Salzsäure dann aber Zinnchlorid über, und es bleibt nur wenig Zinnoxyd zurück, selbst wenn dem Zinnchlorid etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure beigemischt war.

Das a-Zinnsäurehydrat geht beim längeren Kochen mit Wasser oder bei Einwirkung starker Salpetersäure, so wie beim Trocknen in der Wärme oder im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur schon allmälig in Metazinnsäure über, welches sich dann

nicht mehr in Salzsäure löst. Beim Glühen hinterlässt das Zinnsäurehydrat amorphes Zinnoxyd, in einem Strom von Chlorwasserstoff geglüht giebt es krystallisirtes Zinnoxyd (s. S. 1037).

Zinnoxydhydrat bildet mit vielen Farbstoffen unlösliche Verbindungen; es wird daher ähnlich wie Thonerde zur Darstellung gefärbter Verbindungen gebraucht (s. Zinnbeize S. 989).

Metazinnsäurehydrat.

Anomales Zinnsäurehydrat, anomales Zinnoxydhydrat, b-Zinnsäurehydrat. Zinn wird durch starke Salpetersäure in Metazinnsäurehydrat verwandelt; am heftigsten wirkt eine mässig concentrirte Salpetersäure ein; das Hydrat wird ausgewaschen, so lange noch das Waschwasser Salpetersäure enthält. An der Luft getrocknet entspricht dann das Metazinnsäurehydrat der empirischen Formel $_bSnO_2 . 2HO$; es ist ein weisses seideglänzendes Pulver von 4,93 specif. Gewicht; beim Trocknen in der Wärme oder im Vacuum bleibt ein Hydrat $_bSnO . HO$; bei 140° C. bleibt das Hydrat $3 SnO_2 . 2 HO$, nach späteren Angaben von Fremy $= 5 SnO_2 . 4HO$; bei 160° C. getrocknet soll es $5 SnO_2 . 3HO$ geben; beim Glühen bleibt amorphes wasserfreies Zinnoxyd zurück. Aber auch das in Salzsäure gelöste a-Zinnsäurehydrat verändert sich in verdünnter Lösung, und diese verhält sich nach längerem Stehen wie eine Lösung von Chlorwasserstoff-Metazinnsäurehydrat; die Umsetzung geht um so rascher vor sich je verdünnter die Lösung, sie findet nicht statt bei sehr concentrirten Lösungen; ein hinreichender Zusatz von Weinsäure verhindert die Umsetzung auch einer verdünnten Lösung. Der Uebergang der Zinnsäure in Metazinnsäure lässt sich durch das Verhalten gegen Schwefelsäure, gegen Zinnchlorür, gegen Weinsäure und Ammoniak erkennen; nach Löwenthal[1]) lässt sich durch Ferrocyankalium der Grad der Umwandlung erkennen; zum Fällen von 1 Aeq. reinem mit wenig Salzsäure angesäuertem Zinnchlorid ist genau 1 Aeq. Ferrocyankalium erforderlich; je mehr salzsaure Metazinnsäure sich bildet, desto weniger Ferrocyankalium ist nöthig zum Fällen von 1 Aeq. Zinn; solche Metazinnsäurelösung, die gar kein gewöhnliches Zinnchlorid enthält, scheint durch Ferrocyankalium gar nicht gefällt zu werden.

Eine concentrirte Lösung von a-Zinnsäurehydrat in Salzsäure (Zinnchlorid) zersetzt sich auch beim Kochen nicht; eine verdünnte Lösung dieses Körpers oder eine verdünnte Lösung des Zinnoxyhydrats in Salpetersäure scheidet beim Kochen leicht Metazinnsäurehydrat ab.

Aus der Lösung von Zinnsäurehydrat in Salpetersäure wird nach Zusatz von Wasser durch Kochen Metazinnsäurehydrat gefällt.

Die in Salzsäure gelöste Metazinnsäure giebt bei der Dialyse gallertartiges Metazinnsäurehydrat, halb durchscheinend unlöslich in Wasser wie in verdünnten Säuren (Graham).

Die Metazinnsäure ist unlöslich in Wasser und in Salpetersäure, wird sie mit Salzsäure oder Schwefelsäure übergossen, so nimmt sie von den Säuren auf ohne sich zu lösen; der Verbindung von Metazinnsäure mit Schwefelsäure wird durch Wasser die Schwefelsäure vollständig entzogen; die Verbindung mit Salzsäure löst sich in reinem Wasser, wird aber durch concentrirte Salzsäure aus dieser Lösung wie-

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 321; Jahresber. 1859, S. 198.

der gefällt. Die Lösung mit Salzsäure und Wasser giebt bei der Destillation nur Salzsäure mit Spuren von Zinnchlorid, während Metazinnsäurehydrat zurückbleibt; man kann daher diese Lösung als eine Verbindung von Metazinnsäure mit Salzsäure ansehen, nicht wohl als ein Metazinnchlorid. Die Lösung der Metazinnsäure in Salzsäure wird beim Kochen trübe, bei fortgesetztem Kochen unter Ersetzung des Wassers scheidet sich alle Metazinnsäure ab, besonders schnell aus verdünnten Lösungen; auch durch Zusatz von schwefelsaurem Natron oder salpetersaurem Ammoniak wird die Metazinnsäure aus der Lösung gefällt, die Fällung ist um so vollständiger, je mehr Alkalisalz und je weniger freie Säure vorhanden ist. Kalilauge fällt aus der Lösung Metazinnsäure, die sich in einem mässigen Ueberschuss des Fällungsmittels löst, bei einem grossen Ueberschuss sich aber wieder ausscheidet; dieser Niederschlag von metazinnsaurem Kali löst sich dann aber bei Zusatz von Wasser. Kohlensaures Kali und Natron fällt die Metazinnsäurelösung, der voluminöse Niederschlag löst sich nicht in überschüssigem Alkalicarbonat, er ist aber in reinem Wasser etwas löslich; die Lösung trübt sich auf Zusatz von kohlensaurem Alkali.

Die gelöste Metazinnsäure wird durch allmälig zugesetztes Ammoniak gefällt; bei nicht zu concentrirten Lösungen löst sich der Niederschlag in überschüssigem Ammoniak; bei verdünnteren Lösungen entsteht kein Niederschlag wenn man die Ammoniakflüssigkeit auf ein Mal zusetzt, oder wenn die Zinnlösung zu dem Ammoniak gegossen wird. Weinsäure verhindert die Fällung durch Ammoniak nicht (H. Rose).

Phosphorsäure fällt die gelöste Metazinnsäure nicht, Arsensäure giebt nach 12 Stunden einen weissen Niederschlag. Galläpfelaufguss giebt einen gelblichweissen Niederschlag.

Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium fällen gelbes Zinnsulfid.

Verdünnte Schwefelsäure bringt auch in einer stark sauren Lösung von Metazinnsäure in Salzsäure einen starken Niederschlag hervor; der Niederschlag ist unlöslich in überschüssiger Schwefelsäure, er löst sich aber in Salzsäure oder Salpetersäure bei Zusatz von Wasser; aus der Lösung scheidet sich beim Stehen ein Niederschlag ab. Der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag giebt beim Auswaschen besonders mit warmem Wasser alle Schwefelsäure ab, und hinterlässt Metazinnsäurehydrat.

Der beim Fällen mit salpetersaurem Silber aus salpetersaurer Metazinnsäure entstandene Niederschlag giebt an Ammoniak Chlorsilber ab, es bleibt Metazinnsäure zurück.

Die Lösung von Metazinnsäure in Alkohol wird durch Zinnchlorür gelb gefärbt; diese Reaction lässt die Beimischung von Metazinnsäure bei gewöhnlicher Zinnsäure in Lösungen erkennen.

Das Metazinnsäurehydrat geht beim anhaltenden Digeriren mit concentrirter Salzsäure, leichter beim fortgesetzten Kochen damit in normales Zinnchlorid über; auch beim Erhitzen des Metazinnsäurehydrats in trockenem Salzsäuregas destillirt Zinnchlorid (Kubel), aus welchem sich dann das gewöhnliche Zinnsäurehydrat darstellen lässt. Besonders auch durch Schmelzen mit überschüssigem kaustischen Alkali geht die Metazinnsäure vollständig in gewöhnliches Zinnsäurehydrat über.

Fe.

Zinnsand s. **Zinnerz** (S. 999); und **Zinnseifen** (S. 1045).

Zinnsaure Salze, *Stannates*. Die Zinnsäure verhält sich den Basen gegenüber wie eine Säure; jede der beiden Zinnsäuren bildet besondere Salze; wir unterscheiden daher die Salze der gewöhnlichen Zinnsäure und der Metazinnsäure.

a-Zinnsaure Salze.

Die a-Zinnsäure bildet mit den Alkalien leicht lösliche Salze; durch doppelte Zersetzung derselben können die unlöslichen Stannate der Erdalkalien, der Erden und Erzmetalle erhalten werden; die neutralen Salze sind $RO . SnO_2$. Säuren zersetzen die Salze gewöhnliches Zinnsäurehydrat abscheidend. Die Salze sind von Fremy und Moberg [1]) untersucht.

Zinnsaures Ammoniumoxyd, $NH_4O . 2 SnO_2 + x HO$, bleibt beim Verdampfen der Lösung von Zinnsäurehydrat über Schwefelsäure als gelbliche Gallerte zurück (Moberg). Das Salz wird auch durch Fällen von zinnsaurem Kali mit Salmiak als gallertartige Masse erhalten, die sich in reinem Wasser löst, durch Ammoniak aber wieder gefällt wird (Berzelius).

Zinnsaures Kali wird durch Auflösen von Zinnsäurehydrat in Kalilauge erhalten, so wie durch Schmelzen von Metazinnsäure oder wasserfreiem Zinnoxyd mit Kalihydrat, bis eine Probe mit Salpetersäure versetzt einen Niederschlag giebt, der sich in überschüssiger Salpetersäure wieder löst. Beim Verdampfen der Lösung über Schwefelsäure bilden sich durchscheinende rhombische Prismen $KO . SnO_2 + 4 HO$ nach Fremy ($+ 3 HO$ nach Moberg und nach Marignac [2]). Nach Marignac werden zu 80 Thln. schmelzendem Kalihydrat nach und nach 30 Thle. Metazinnsäure eingetragen, bis ein Aufkochen entsteht; die Masse löst sich, wenn nicht zu stark erhitzt ward, fast vollständig in Wasser; beim Verdampfen wird das Salz in Krystallen erhalten, die stets etwas krummflächig sind; es sind rhomboëdrische Combinationen, häufig zeigen sich Zwillingsbildungen.

Das Salz reagirt alkalisch und löst sich leicht in Wasser, aber ist unlöslich in Alkohol; die wässerige Lösung wird nicht durch Chlorkalium und Chlornatrium, sie wird aber durch Chlorammonium gefällt. Beim Glühen verliert das Salz das Wasser, bleibt aber löslich.

Zinnsaures Natron. Dieses Salz bildet sich in ähnlicher Weise wie das Kalisalz; beim Erhitzen des Salzes scheidet es sich von der überschüssigen Lauge krystallinisch ab; durch Auflösen in Wasser und langsames Verdampfen erhält man das Salz $NaO \cdot SnO_2 + 3 HO$ (Moberg. Rammelsberg) in schönen hexagonalen Tafeln. Marignac stellt das Salz in gleicher Weise wie das Kalisalz dar; nach ihm bilden sich auch krummflächige Krystalle, rhomboëdrische Combinationen zeigend. Das Salz ist in der Wärme in Wasser weniger löslich als in der Kälte; erhitzt man daher eine kalt bereitete Lösung, so scheidet das Salz sich ab.

Haeffely [3]) fand, dass eine Lösung von zinnsaurem Natron, sobald sie das specifische Gewicht von 1,3 hatte, beim Erhitzen zinnsaures Natron in Krystallen von der angegebenen Zusammensetzung abschied; beim Erkalten lösten sich die Krystalle wieder, so dass das

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 230. — [2]) Annal. des mines [3.] T. XV, p. 277. — [3]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 66.

specifische Gewicht auf 1,35 stieg, und es setzten sich dann allmälig Krystalle $NaO . SnO_2 + 8HO$ ab; aus der wässerigen Lösung der Krystalle schied sich in der Wärme sogleich, in der Kälte im Laufe einiger Wochen krystallinisches metazinnsaures Natron (s. S. 1044) ab.

Eine Lösung von zinnsaurem Natron wird in der Kattundruckerei als Grundirsalz oder Präparirsalz (s. Zinnbeizen S. 990) benutzt; es kann durch Schmelzen von Zinnstein mit Natronhydrat erhalten werden; man stellt es auch dar durch Erhitzen von Natronlauge mit Bleiglätte und Zinn; es bildet sich zinnsaures Natron neben Bleischwamm, der durch Erhitzen an der Luft schnell wieder in Bleioxyd übergeht (Haeffely). Man hat hier statt reinem Zinn die Abfälle von verzinntem Eisenblech (Weissblech) genommen, um das Zinn derselben noch zu benutzen, oder bleihaltendes Zinn (Jacobsen[1]). Bolley[2]).

Man stellt das Natronstannat auch durch Erhitzen von Zinn in einer mit Chilisalpeter und Kochsalz versetzten und in einem eisernen Kessel bis zum Schmelzpunkt des Zinn eingedampften Natronlauge dar, oder durch Schmelzen von Soda mit Chilisalpeter und Zinn[3]).

Zinnsaures Kupferoxyd. Dieses wird als Zinn-Kupfergrün als eine arsenfreie grüne Malerfarbe benutzt; zu seiner Lösung wird 1 Aeq. (59) Zinn in Königswasser gelöst zu einer Lösung von 1 Aeq. Kupfervitriol (125 Thle.) gesetzt; man fügt kaustisches Natron im Ueberschuss hinzu; der grüne Niederschlag wird dann ausgewaschen und getrocknet. Oder man glüht 100 Thle. salpetersaures Natron mit 59 Thln. Zinn, löst die Masse in Wasser und fällt damit eine Lösung von Kupfervitriol (Gentele).

Zinnsaures Kupferoxydul bildet sich zum Theil bei Einwirkung von Zinnoxydulhydrat auf Kupferoxyd beide in alkalischer Lösung. Es ist noch nicht im reinen Zustande dargestellt (s. unter Zinnoxydulhydrat S. 1011).

Metazinnsaure Salze.

Die metazinnsauren Salze scheinen der Formel $MO . 5 SnO_2$ zu entsprechen; Fremy bezeichnet daher das Atomgewicht der Metazinnsäure als Sn_5O_{10}, das Hydrat ist dann $Sn_5O_{10} + 10HO$, oder im Vacuum getrocknet zu $Sn_5O_{10} + 5HO$; bei 160° C. getrocknet bleibt $Sn_5O_{10} + 3HO$. Früher gab Fremy den Salzen die Formel $MO . Sn_3O_6$; nach Weber ist ein von Rose dargestelltes Kalisalz $KO . Sn_7O_{14}$. Es ist danach das Atomgewicht der Metazinnsäure und die eigentliche Zusammensetzung der Salze noch durchaus nicht festgestellt; man kann sie der als normalen Zinnsäure polymer ansehen. Das Metazinnsäurehydrat löst sich in Alkalien schwierig, es setzt sich beim Stehen der Lösung unverändert wieder ab in dem Maasse als das Alkali Kohlensäure anzieht. Aus den Lösungen der metazinnsauren Alkalien fällen Säuren Metazinnsäurehydrat, das in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber löslich ist, und durch letzteres Verhalten sich von der ursprünglichen Metazinnsäure unterscheidet.

Löwenthal nimmt an, dass die eigentliche Metazinnsäure sich nicht mit Alkalien verbinde; die gewöhnlichen metazinnsauren Salze sind nach ihm Gemenge von eigentlichen a-Zinnsäure-Salzen mit Meta-

[1]) Chem. Centralbl. 1857, S. 232; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLIV, S. 116. — [2]) Schweigg. polyt. Zeitschr. 1849, Bd. II, S. 92; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 313 — [3]) Vgl. Grüne, Polyt. Centralbl. 1854, S. 1327.

zinnsäurehydrat, sie enthalten um so weniger von der b-Zinnsäure, je mehr dieselbe in gewöhnliche Zinnsäure übergegangen ist; daher rühre dann die verschiedene Zusammensetzung der als metazinnsauren Salze untersuchten Körper.

Metazinnsaures Kali. Metazinnsäure löst sich in verdünnter Kalilauge; setzt man zu dieser Lösung festes Kalihydrat so scheidet sich das neutrale Salz $KO . Sn_5 O_{10} + 4 HO$ als weisser körniger Niederschlag ab; beim Trocknen auf einer porösen Porcellanplatte wird es harzähnlich und durchscheinend und hat dann die angegebene Zusammensetzung. Das Salz löst sich vollständig in Wasser, die Lösung reagirt alkalisch; Salpetersäure fällt aus der Lösung Metazinnsäurehydrat; überschüssiges Kali scheidet das Salz aus seiner wässerigen Lösung unverändert ab. Mit überschüssiger Kalilauge in Berührung geht das Salz langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen oder beim Schmelzen mit Kalihydrat in zinnsaures Salz über. Durch Glühen wird das Salz zersetzt; Wasser entzieht ihm dann Kali nebst einer Spur Zinnoxyd, während fast reines Zinnoxyd zurückbleibt.

Ein anderes metazinnsaures Kali, $KO . Sn_7 O_{14} + 3 HO$ nach Weber, wird nach Rose dargestellt, indem man salzsaure Metazinnsäure mit Kalilauge bis zur Lösung der Metazinnsäure versetzt, und dann Alkohol zumischt, wodurch sich das Salz abscheidet. Das Salz löst sich in Wasser, diese Lösung trübt sich nicht beim Erhitzen, gelatinirt aber nach einiger Zeit; die wässerige Lösung wird durch Kalilauge so wie durch viele Salze gefällt; beim Abdampfen hinterlässt sie einen gummiartigen Rückstand.

Metazinnsaures Natron. Das Salz $NaO . Sn_5 O_{10} + 4 HO$ (Fremy) wird wie das analoge Kalisalz erhalten. Es ist weiss krystallinisch körnig, löst sich schwierig aber vollständig in Wasser; die wässerige Lösung zersetzt sich schon bei geringer Erwärmung; beim Kochen scheidet sich die Metazinnsäure vollständig ab. Auch das trockene Salz zersetzt sich schon bei 60° C. in Metazinnsäure und Natron.

Ein anderes metazinnsaures Natron, $NaO . Sn_5 O_{10} + 8 HO$, erhielt Haeffely aus einer Lösung von zinnsaurem Natron (s. d. S. 1043) beim Stehen, rascher beim Erhitzen.

Metazinnsaures Zinnoxydul, $SnO . Sn_5 O_{10} + 4 HO$. Früher gab Fremy die Zusammensetzung $SnO . Sn_3 O_6 + 3 HO$; nach Schiff[1]) ist es $SnO . Sn_6 O_{12} + 4 HO$; nach Tschermak[2]) ist es $SnO . Sn_6 O_{12} + 9 HO$. Wenn Metazinnsäurehydrat mit einer Lösung von Zinnchlorür übergossen wird, so färbt es sich rasch orangegelb, indem Zinnoxydul sich mit der Zinnsäure verbindet, Salzsäure aber frei wird. Der gelbe Körper ist unlöslich in Wasser, bei 140° C. wird er unter Wasserverlust braunschwarz, im Kohlensäurestrom getrocknet nach Schiff zimmtbraun, dunkelbraun nach Tschermak. Mit Salpetersäure behandelt oder an der Luft erhitzt wird der gelbe Körper unter Sauerstoffaufnahme zu Metazinnsäure. Kalilauge löst das Salz, beim Kochen scheidet sich Zinn aus wie aus anderen Zinnoxydullösungen. Salzsäure löst es als Zinnchlorür und salzsaure Metazinnsäure.

Wird eine Lösung von salzsaurer Metazinnsäure mit gelöstem Zinnchlorür gemischt, so bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXX, S. 47. — [2]) Wien. Akad. Ber. Bd. XLIV, S. 733; Chem. Centralbl. 1862, S. 305.

vielleicht identisch mit dem vorigen Körper ist. Auch bei Einwirkung von Zinnchlorür auf a-Zinnsäurehydrat bildet sich ein ähnlicher gelber Körper; nach Schiff $SnO \,.\, Sn_6O_{12} + 5\,HO$.

Nach Tschermak, der in diesem Niederschlag nicht die Existenz von Zinnoxydul annimmt, entsteht beim Uebergiessen von breiartigem Metazinnsäurehydrat mit concentrirter Zinnchlorürlösung eine schmutzig grüne Masse, welche sich durch Schütteln mit Wasser in eine schwerere gelbe (s. oben) und eine leichtere blaue Verbindung trennen liess, welche letztere aber nicht rein erhalten wird. Wird der Brei von Metazinnsäurehydrat in die verdünnte Zinnchlorürlösung eingetragen, so bildet sich nur das gelbe Oxydul-Oxyd.

Beim Erhitzen von Zinnoxyd in einer Atmosphäre von Kohlensäure oder Ammoniak bildet sich ein braunes Oxyd Sn_8O_{15}, entweder $SnO + 7\,SnO_2$ oder $Sn_2O_3 + 6\,SnO_2$ (Tschermak).

Zinnchlorür wirkt nicht auf normales Zinnchlorid ein, mit wasserfreiem Zinnoxyd giebt es ein chokoladebraunes Pulver, dessen empirische Formel $SnO \,.\, 20\,SnO_2$ ist; beim Kochen mit Wasser wird es nicht gelb; von Säuren wird es schwieriger angegriffen als die wasserhaltende gelbe Verbindung; beim Schmelzen mit Alkali wird es leicht zu zinnsaurem Kali. *Fe.*

Zinnschwefelcyanid, Zinnrhodanür. Verbindungen von Rhodan und Zinn sind noch nicht dargestellt.

Zinnseifen heissen secundäre Ablagerungen von Zinnerz. Dieselben sind durch Zerstörung der ursprünglichen Zinnerzlagerstätten entstanden, bei welcher ein grosser Theil der einschliessenden Gesteine und metallischen Begleiter (z. B. Schwefel- und Arsenmetalle) als specifisch leichter vom Wasser fortgeführt und der specifisch schwerere Zinnstein im Gemenge mit schwereren oder harten weniger leicht durch Luft und Wasser zersetzbaren Mineralien (z. B. Magneteisenstein, Eisenstein, Wolfram, Quarz, Turmalin u. s. w.) mehr oder weniger von dem Ursprungsorte entfernt in Lagen von 5 bis 60 Fuss Mächtigkeit abgesetzt worden. Man nennt solche Ablagerungen, in denen der Zinnstein in verschieden grossen mehr oder weniger abgerundeten Stücken (Seifenzinn, Körnerzinn, Stromzinn, Zinnsand, Zinnbarrilla) zuweilen mit faseriger Structur (Holzzinn) sich concentrirt hat, Zinnseifen oder Zinnseifenlager, weil man die Zinnsteinkörner durch Waschprocesse (Seifenprocesse) daraus zu gewinnen pflegt. Das Seifenzinnerz ist reiner als Bergzinnerz, weil die dem letzteren beigemengten Schwefel- und Arsenmetalle vom Wasser zum Theil mechanisch fortgeschwemmt zum Theil durch Verwitterung in Salze verwandelt und vom Wasser ausgezogen sind.

Die wegen ihrer Reinheit berühmten Handelszinne von Banca, Biliton und Malacca (S. 971 u. 987) werden aus solchen Zinnseifen dargestellt. *Kl.*

Zinnselenide, Zinnseleniete. Diese sind noch unvollständig bekannt.

Das Einfach-Selenzinn, $SnSe$, ward von Berzelius beim Erhitzen von Zinn mit Selen unter Feuererscheinung erhalten; nach Uelsmann[1]) bildet es sich auch beim Erhitzen von Zinn mit überschüssi-

[1]) Annal. der Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 124.

gem Selen; es ist hellgrau metallglänzend von grobblätterig krystallinischem Bruch leicht spaltbar, es schmilzt nicht in einem Glasrohr, zersetzt sich nicht beim Erhitzen in Wasserstoffgas; es verbrennt an der Luft ohne zu schmelzen unter Entwickelung von Selen zu Zinnoxyd.

Beim Fällen von Zinnchlorür mit Selenwasserstoff wird das Selenzinn als ein dunkelbrauner Niederschlag erhalten, nach dem Trocknen ist es ein fast schwarzes Pulver, löslich in kaustischen Alkalien und in Schwefelalkalimetall.

Doppelt-Selenzinn, $SnSe_2$, wird durch Fällen von wässerigem Zinnchlorid mit Selenwasserstoff erhalten (Berzelius); der Niederschlag ist schimmernd dunkelgelbroth nach dem Trocknen hellrothbraun. Dieses Seleniet verliert in Wasserstoffgas erhitzt die Hälfte Selen; es löst sich in kaustischem Alkali sowie in Alkalimetallsulfureten; aus dieser Lösung scheidet sich an der Luft bald Schwefel ab.

Nach Little[1]) bildet sich das Doppelt Selenzinn auch beim Erhitzen von Zinn in Selendampf, und ist dann eine zinnweisse metallglänzende Masse mit muscheligem Bruch von 5,133 specif. Gewicht, sie ist leicht schmelzbar, wird durch Salzsäure nicht angegriffen von Salpetersäure leicht zersetzt, von Königswasser gelöst. *Fe.*

Zinnsesquichlorid, -oxyd u. s. w. s. unter Zinnchloride, Zinnoxyde u. s. w.

Zinnsiliciumfluorid, syn. Zinn-Kieselfluorid (s. unter Kieselfluormetalle Bd. IV, S. 331).

Zinnspath, syn. Scheelit.

Zinnstein, syn. Zinnerz.

Zinnsulfide. Es sind mit Sicherheit zwei Sulfide des Zinns bekannt, das Zinnsulfuret SnS und das Zinnsulfid SnS_2, Verbindungen die also dem Oxydul und Oxyd entsprechen; das Zinnsesquisulfid Sn_2S_3 ist weniger genau bekannt.

Zinnsulfuret.

Einfach-Schwefelzinn, Zinnsulfür. Formel: SnS. Feinvertheiltes Zinn als Stanniol verbindet sich mit Schwefel erhitzt damit unter Erglühen. Die so erhaltene Masse enthält meistens noch metallisches Zinn beigemengt, da dieses mit dem Sulfuret in allen Verhältnissen zusammenschmilzt; die Masse wird daher gepulvert und wiederholt mit Schwefel bei Luftabschluss erhitzt.

Das so dargestellte Zinnsulfuret ist dunkelbleigrau krystallinisch blätterig von 4,8 Karsten, 5,2 Boullay, specifischem Gewicht; etwas zähe schwer zu pulvern, strengflüssiger als Zinn.

Das Schwefelzinn ist auf galvanischem Wege von Becquerel in weissen metallglänzenden Würfeln erhalten.

Das Zinnsulfuret bildet sich auf nassem Wege durch Fällen von Zinnoxydullösungen mit Schwefelwasserstoff; der braunschwarze Niederschlag ist nach dem Abwaschen mit heissem Wasser und Trocknen ein schwarzes Pulver von amorphem Zinnsulfuret.

Um das amorphe Zinnsulfuret krystallisirt zu erhalten, wird es in

[1]) Ebendas. Bd. CXII, S. 213.

kleinen Portionen in schmelzendes wasserfreies Zinnchlorür eingetragen, so lange es noch davon aufgenommen wird; nach dem Erkalten der dunkelbraunen Flüssigkeit wird das Chlorzinn mit sehr verdünnter Salzsäure gelöst, und ein dunkelbraunes Pulver abgeschlämmt; es bleibt dann Zinnsulfuret in kleinen dünnen metallglänzenden fettig anzufühlenden bleigrauen Blättchen von 4,973 specif. Gewicht (Schneider[1]).

Das Schwefelzinn löst sich in kochender Salzsäure, das amorphe leichter als das krystallinische; selbst das frisch gefällte Schwefelzinn löst sich nur wenig in Einfach-Schwefelammonium, leicht in den Polysulfureten der Alkalimetalle, oder bei Zusatz von Schwefel in den Monosulfureten, indem sich in einem wie im anderen Fall Zinnsulfid bildet. Salpetersäure oxydirt es beim Erhitzen langsam.

Das Zinnsulfuret wird durch Erhitzen in Wasserstoffgas langsam reducirt; beim Schmelzen mit Cyankalium bildet sich Rhodankalium und metallisches Zinn.

Zinnsesquisulfuret.

Anderthalbfach-Schwefelzinn. Formel: Sn_2S_3. Wird Zinnsulfuret mit $^1/_3$ seines Gewichtes Schwefel gemischt und in einer Retorte bis zur dunkeln Rothglühhitze erhitzt, so lange noch Schwefel abdestillirt, so bleibt das Zinnsesquisulfuret als graugelbe metallglänzende Masse zurück. Derselbe Körper soll beim mässigen Erhitzen von Zinnsulfid bei Abschluss der Luft erhalten werden.

Das Zinnsesquisulfuret wird durch Kochen mit Salzsäure zersetzt, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff, Zinnchlorür geht in Lösung, und Zinnsulfid bleibt zurück. Kalilauge löst Zinnsulfid und zinnsaures Kali während Zinnsulfuret zurückbleibt.

Bei Abschluss der Luft geglüht giebt das Sesquisulfuret Schwefel ab und geht in Einfach-Schwefelzinn über.

Zinnsulfid.

Zweifach-Schwefelzinn, Zinnpersulfid, Zinnbisulfuret. Formel: SnS_2. Das Zinnsulfid lässt sich auf trockenem wie auf nassem Wege darstellen. Es lässt sich durch blosses Erhitzen von Zinn mit Schwefel nicht erhalten, weil die Vereinigung beider Elemente unter so starker Wärmeentwickelung erfolgt, dass bei dieser Temperatur Zinnsulfid zerfallen würde in Zinnsulfuret und Schwefel. Man erhält daher durch Erhitzen der beiden Elemente allein immer nur Zinnsulfuret, so viel Schwefel man auch nimmt. Wenn dagegen dem Gemenge andere leicht verdampfbare Körper zugesetzt sind, so binden diese beim Vergasen einen Theil der Wärme, und hindern dadurch die Zersetzung des schon gebildeten Zinnsulfids. Man stellt das Zinnsulfid daher dar durch Erhitzen von Zinn mit Schwefel unter Zusatz von Salmiak oder Quecksilber; man hat eine Menge derartiger Vorschriften für dieses Präparat.

Nach Woulfe erhitzt man ein Gemenge von 4 Thln. Zinnfeile, 3 Thln. Schwefel und 2 Thln. Salmiak; oder ein Amalgam aus 12 Thln. Zinn und 6 Thln. Quecksilber mit 7 Thln. Schwefel und 6 Thln. Salmiak; oder 8 Thln. Zinnoxyd, 7 Thln. Schwefel und 4 Thln. Salmiak; oder 5 Thln. Zinnsulfuret mit 1 Thl. Zinnchlorür und 2 Thln. Schwefel;

[1]) Pogg. Annal. Bd. XCV, S. 169; Pharm. Centralbl. 1855, S. 375.

oder 5 Thln. Zinnsulfuret mit 8 Thln. Quecksilberchlorid. Pelletier nimmt gleiche Theile Zinnfeile Salmiak und Schwefel; Thénard 2 Thle. Zinn mit 2 Thle. Quecksilber amalgamirt, und erhitzt dann mit $1^1/_2$ Thle. Schwefel und 1 Thl. Salmiak gemengt.

Ein solches Gemisch wird in einer gläsernen Retorte oder in einem lose bedeckten Kolben im Sandbade allmälig bis zur Rothglühhitze gebracht. Es entweichen Dämpfe von Quecksilber Salmiak und dann überschüssiger Schwefel. Nach L. Gmelin nimmt jedoch beim Erhitzen von Zinn mit Schwefel und Salmiak dieser direct Theil am Process in der Weise: zuerst entwickelt sich Wasserstoff und Ammoniak, und es entsteht Zinnchlorür-Salmiak:

$$2\,Sn + 4\,NH_4Cl = NH_4Cl\,.\,SnCl + 2\,H + NH_3.$$

Bei steigender Hitze entzieht der Schwefel dem Chlorür die Hälfte des Zinns, es entsteht Zinnsulfid und Ammonium-Zinnchlorid (s. d. S. 998) verflüchtigt sich:

$$2\,(SnCl\,.\,NH_4Cl) + 2\,S = SnS_2 + NH_4Cl\,.\,SnCl_2.$$

Aehnlich verhalten sich die anderen Gemische.

Das Zinnsulfid bleibt hier zum Theil auf dem Boden des Sublimirgefässes zurück, zum Theil sammelt es sich in dem oberen Theil desselben als ein Sublimat, welches aus zarten goldgelben oder bräunlichgelben metallglänzenden Blättchen besteht, die sich fettig anfühlen, und 4,60 Karsten, 4,4 Boullay specif. Gewicht haben. Dieses krystallinische Zinnsulfid wird als Musivgold oder mosaisches Gold *Aurum musivum* s. *mosaicum* bezeichnet, welcher Körper schon den Alchemisten lange vor Kunkel bekannt war; erst Woulf zeigte 1771 dass der Körper kein Quecksilber enthält; Proust glaubte noch 1805 dass der Körper Sauerstoff neben Schwefel enthalte; Davy und Berzelius zeigten erst 1812 die richtige Zusammensetzung.

Das Zinnsulfid wird auch in solchen goldglänzenden Flittern erhalten, wenn Zinnchloriddampf und Schwefelwasserstoff gemengt durch eine dunkelrothglühende Porcellanröhre geleitet werden.

Das Zinnsulfid wird auf nassem Wege erhalten durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in gelöstes Zinnchlorid oder in eine Lösung von zinnsaurem Salz, im letzteren Fall scheidet es sich dann nach Zusatz von Salzsäure ab. Der hellgelbe Niederschlag ist nach dem Trocknen gelbbraun etwas durchscheinend; er enthält dann noch etwas Wasser und decrepitirt daher beim Erhitzen.

Das Zinnsulfid giebt bei Abschluss der Luft erhitzt neben sublimirtem Zinnsulfid durch theilweise Zersetzung Schwefel und Zinnsulfuret; bei Zutritt der Luft erhitzt giebt es schweflige Säure und Zinnoxyd. In Chlorgas zerfliesst das Zinnsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem sich Schwefelchlorür-Zinnchlorid $SnCl_2.S_2Cl_4$ bildet (siehe S. 997). Mit Jod bei Abschluss der Luft in einem Strom von Kohlensäure erhitzt bildet sich Jodschwefel-Zinnjodosulfid $SnSI.SI$ als braune krystallinische schmelzbare Masse oder als dunkelgelbes Sublimat. Dieser Körper löst sich unzersetzt in Chloroform wie in Schwefelkohlenstoff, aus letzterer Lösung krystallisirt er in rhombischen Krystallen von der Farbe des sauren chromsauren Kalis. Wasser zersetzt die Verbindung in Schwefel Zinnoxyd und Jodwasserstoff, wässerige Alkalien in ähnlicher Weise; Alkohol zersetzt sie unter Abscheidung von Schwefel; auch Salzsäure und Salpetersäure scheiden Schwefel ab

(Schneider[1]). Eine siedende Lösung von Jod in Alkohol greift das krystallinische Musivgold nicht an; das amorphe Zinnsulfid löst sich langsam auf, und bildet dann Krystalle wie sie beim Krystallisiren von Jodschwefel-Jodzinn aus Schwefelkohlenstoff erhalten werden (Schneider).

Das krystallinische Zinnsulfid wird durch Salzsäure nicht zersetzt, das amorphe Sulfid wird beim Kochen mit concentrirter Salzsäure langsam unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff gelöst. Auch heisse Salpetersäure oxydirt nur das amorphe Sulfid; kochendes Königswasser oxydirt auch das Musivgold zu Schwefelsäure und Zinnoxyd. Beim Schmelzen mit Bleioxyd bildet sich durch theilweise gegenseitige Zersetzung entweder ein Gemenge der Schwefelmetalle mit den Metalloxyden, oder bei Ueberschuss von Glätte bildet sich neben Blei schweflige Säure und ein gelbes Glas.

Das Zinnsulfid ist eine Sulfosäure, es löst sich leicht in den Sulfureten von Kalium Natrium und Ammonium, auch in den Monosulfureten, so wie auch in wässerigem Alkali. Es bildet mit Sulfobasen Sulfosalze die Sulfostannate. Die Sulfostannate der Alkalimetalle entstehen durch Schmelzen von Zinn mit den Polysulfureten der Alkalimetalle, oder durch Auflösen von Zinnsulfid in den wässerigen Sulfureten oder in wässerige Alkalien, im letzteren Fall entsteht dann neben dem Sulfosalz ein Sauerstoffsalz.

Durch Fällen der Sulfostannate mit verdünnter Säure erhielt Kühn[2]) einen gelben an der Luft dunkler werdenden Niederschlag, nach ihm ein Zinn-Sulfhydrat $SnS_2 . HS$. Von den Sulfosalzen des Zinnsulfids sind nur die der Alkalimetalle in Wasser löslich, die anderen Sulfostannate sind darin unlöslich; die Alkalimetallsulfostannate werden daher durch die Salze der Erdalkalien sowie der Erzmetalle gefällt theils gelblich meistens braun oder schwarz (Kühn[3]).

So bildet sich Ammonium-Zinnsulfid beim Lösen von Zinnsulfid in Einfach-Schwefelammonium, sowie beim Lösen von Zinnsulfuret oder Zinnoxydul oder Zinnoxydhydrat in Ammoniumpolysulfuret.

In gleicher Weise wird Kalium-Zinnsulfid erhalten; die wässerige Lösung scheidet auf Zusatz von Alkohol eine concentrirte Lösung als dunkelbraunschwarze schwerölige Flüssigkeit ab, deren Zusammensetzung nahe $KS . SnS_2 + 10 HO$ ist; bei 100° C. geht alles Wasser fort.

Natrium-Zinnsulfid, $NaS . SnS_2 + 2 HO$, kann erhalten werden in gelben glasglänzenden Krystallen mit vorherrschendem Regulär-octaëder. Aus einer Lösung von Zinnsulfuret mit Schwefel und Einfach-Schwefelnatrium krystallisirten farblose monoklinometrische dem Gyps ähnliche Krystalle $2 NaS . SnS_2 + 12 HO$.

Barium-Zinnsulfid wird durch Fällen der Kaliumverbindung mit Chlorbarium erhalten, es ist schwierig in Wasser löslich.

Aehnlich verhält sich das Calcium-Zinnsulfid und Strontium-Zinnsulfid.

Höring erhielt ein ebenso krystallisirtes farbloses Salz $NaS . SnS_2 + 7 HO$.

[1]) Berl. Akad. Ber. 1860, S. 54; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIX, S. 419; Chem. Centralbl. 1860, S. 274. — [2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 110. — [3]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 110.

Zinnwaldit wurde der lithionhaltige Kaliglimmer von Zinnwald in Böhmen genannt.

Zinnzwitter s. unter **Zinn, Gewinnung** S. 982 und unter **Zinnerz** S. 999.

Zippëit, syn. **Uranblüthe.**

Zirkon, Hyacinth, pyramidaler Zirkon, Zirkonit, Engelhardit, *Zircon*, *Jargon*, *Hyacinthe*, $3 ZrO_2 . 2 SiO_3$, nach den Analysen von Klaproth[1]) des aus Norwegen und Ostindien, von Vauquelin[2]) des ceylonischen und des von Expailly in Frankreich, von Berzelius[3]) des letzteren, von John[4]), Wackernagel[5]), Berlin[6]) des von Fredriksvärn in Norwegen, von Henneberg[7]) eines von unbekanntem Fundorte, von Gibbs[8]) des von Litchfield in Maine, von Vanuxem[9]) und Chandler[10]) des aus der Grafschaft Buncombe in Nord-Carolina, von Wetherill[11]) des von Reading in Pennsylvanien, von T. S. Hunt[12]) des von Grenville in Canada. Die Formel des Zirkon wird nach dem früheren Atomgewicht des Zirkonium (s. S. 1051) auch $3 ZrO . SiO_3$ oder $Zr_2O_3 . SiO_3$ geschrieben; nach Marignac[13]) und G. Rose[14]) ist die Formel (die Kieselsäure $= SiO_2$): $ZrO_2 . SiO_2$, weil nach chemischen und krystallographischen Untersuchungen der Fluorzirkonate die Zirkonerde (Zirkonsäure) analog der Kieselsäure sich verhalte (s. S. 1054). Der Zirkon krystallisirt quadratisch und bildet mannigfache prismatische bis pyramidale Combinationen, so des quadratischen Prisma in normaler Stellung ∞P mit der quadratischen Pyramide P, deren Endkanten 123°19′ und deren Seitenkanten 84° 20′ messen, auch mit dem quadratischen Prisma in diagonaler Stellung $\infty P \infty$, der octogonalen Pyramide 3 P 3 u. a. m., oder des quadratischen Prisma in diagonaler Stellung $\infty P \infty$ mit der Pyramide P, die letztere Combination gewöhnlich bei den losen Krystallen, die ersteren bei den ein- und aufgewachsenen. Er ist unvollkommen bis deutlich spaltbar parallel den Flächen des quadratischen Prisma ∞P und der quadratischen Pyramide P und hat muschligen bis unebenen Bruch. Er ist gelb, roth, braun, grau, grün, selten weiss bis farblos, durchsichtig bis an den Kanten durchscheinend, hat demantartigen Glas- bis Wachsglanz, weissen Strich, die Härte = 7,5 und das specif. Gewicht = 4,4 bis 4,7. Vor dem Löthrohre ist er unschmelzbar; der farblose verändert sich nicht, der klare rothe wird farblos oder gelblich, der braune von Fredriksvärn wird weiss. Nach Henneberg[15]) und Chandler[16]) zeigen farbige Krystalle beim Erhitzen auch Phosphoresciren, wobei sie sich entfärben und etwas höheres Gewicht zeigen. Von Borax wird er schwer zu einem klaren Glase aufgelöst, welches bei der Sättigung unklar wird. Phosphorsalz greift ihn nicht merklich an. Soda löst ihn nicht auf, giebt zuweilen Manganreaction. Von Säuren wird er nicht

[1]) Dessen Beiträge Bd. III, S. 266; Bd. V, S. 130. — [2]) Journ. des min. T. V, p. 97. — [3]) Pogg. Annal. Bd. IV, S. 131. — [4]) Journ. des min. T. V, p. 97. — [5]) Rammelsberg's Handb. d. Mineralchem. S. 890. — [6]) Pogg. Annal. Bd. LXXXVIII, S. 162. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 508. — [8]) Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 551. — [9]) Dana Syst. of Min. p. 418. — [10]) Pogg. Annal. Bd. CII, S. 144. — [11]) Amer. Journ. of Sc. [2.] Vol. XV, p. 443. — [12]) Phil. Mag. [4.] T. I, p. 328. — [13]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIX, p. 257. — [14]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 602. — [15]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVIII, S. 508. — [16]) Pogg. Annal. Bd. CII, S. 444.

angegriffen, nur Schwefelsäure zersetzt das Pulver nach längerem Erhitzen allmälig. *K.*

Zirkon, natürlicher s.

Zirkonerde, syn. **Zirkoniumoxyd.**

Zirkongranat, syn. **brauner Granat.**

Zirkonit, syn. **Zirkon.**

Zirkonium, Zirkonmetall. Ein zu den Erdmetallen gezähltes Element, welches dem Silicium vielleicht auch dem Bor sehr nahe steht, Symbol Ƶr. Das Atomgewicht dieses Elementes ist je nachdem man die Zusammensetzung des Oxyds als ZrO, oder Zr_2O_3, oder ZrO_2 bezeichnet zu 22,4; 33,5 oder 44,8 genommen; das Verdichtungsverhältniss des Zirkoniumchlorids (s. S. 1053) hat Deville, die Analogie der Fluorzirkondoppelsalze mit den Fluorsiliciumverbindungen hat Marignac veranlasst, das Atomgewicht des Zirkoniums zu 44,8 (560) anzunehmen. Wir wollen daher, da Zr früher = 22,4 genommen ist, Ƶr = 44,8 nehmen.

Das Zirkonium findet sich als Oxyd nur in wenigen und seltenen Mineralien. Klaproth entdeckte die Zirkonerde 1789 zuerst im Zirkon und erkannte sie als eigenthümlich, 1795 fand er dass sie auch im Hyacinth enthalten sei; später ist das Oxyd dann noch im Eudialyt, im Polymignyt, im Aeschinit, Oerstedtit, Fergusonit und Katapleit gefunden. Kulesza glaubte sie auch im Zoïsit gefunden zu haben; nach Rammelsberg aber nur weil Zirkon beigemengt war.

Das Zirkonmetall ward zuerst von Berzelius (1824) dargestellt in der gleichen Weise, wie er amorphes Silicium und Bor dargestellt hatte, nämlich durch allmäliges Erhitzen von trockenem Fluorzirkon-Kalium mit Kalium in einem verschlossenen Rohre von Glas oder Eisen; bei anfangendem Glühen erfolgt die Reduction ohne heftige Einwirkung; die erkaltete Masse wird mit Wasser aufgeweicht, hierbei entwickelt sich etwas Wasserstoff und durch Einwirkung von Kali auf Fluorzirkonkalium entsteht etwas Zirkonerde; um diese zu lösen wird die Masse nach dem Abwaschen mit kaltem Wasser mit Salzsäure (1 Thl. concentrirter Säure auf 1 Thl. Wasser) bei 40⁰ bis 50⁰ C. einige Stunden digerirt, wonach abfiltrirt und das Metall zuerst mit Salmiak haltendem Wasser (mit reinem Wasser würde es fein vertheilt durch das Filter gehen) dann mit Weingeist abgewaschen wird.

Das so erhaltene Metall ist nach dem Trocknen ein amorphes zusammenbackendes der Kohle ähnliches Pulver; unter dem Polirstahl wird es zu eisengrauen schwach glänzenden dünnen graphitähnlichen Blättchen. Im ungeglühten Zusatze vertheilt sich das Zirkonium sehr fein in Wasser, so dass es damit durch ein Filter geht; beim Stehen setzt es sich langsam ab, rascher bei Zusatz von Salzsäure oder von Salzen. Es leitet in diesem porösen Zustand die Elektricität nicht; im Wasserstoffgas oder im Vacuum geglüht verändert es sich nicht; lässt man im letzteren Fall zu dem erkalteten Zirkonium Luft hinzutreten, so wird durch die rasche Absorption derselben das Pulver bis zum Glühen erhitzt. An der Luft erhitzt verbrennt das Zirkonmetall weit unter der Glühhitze mit starker Lichtentwickelung zu Zirkonerde. Die gewöhnlichen Säuren auch Königswasser wirken wenig auf Zirkonium ein,

Flusssäure löst es leicht unter Wasserstoffgasentwickelung; ein Gemenge von Flusssäure und Salpetersäure wirkt sehr heftig ein.

Beim Erhitzen von amorphem Zirkonium mit Aluminium in einem Kalktiegel wird neben Zirkoniumnitrid (s. d. Art.) eine geringe Menge von eisenschwarzen glänzenden Blättchen wahrscheinlich krystallisirtem Zirkonium erhalten [1]) (Mallet).

Das Zirkonium wird auch durch Schmelzen mit ätzenden, mit kohlensauren, borsauren oder salpetersauren Alkalien sowie mit chlorsaurem Kali oxydirt. Es verbindet sich direct unter Erwärmung mit Chlor und mit Schwefel.

Die Verbindungen des Zirkoniums sind zuerst von Berzelius [2]), dann besonders von Hermann [3]), später von Svanberg, Berlin und in neuester Zeit einige von Marignac untersucht. *Fe.*

Zirkonium, Erkennung und Bestimmung. Das Zirkonium bildet zum Theil in Wasser lösliche Verbindungen, andere lösen sich in verdünnten Säuren besonders in Fluorwasserstoffsäure, oder in concentrirter Schwefelsäure; oder endlich sie können durch reine oder kohlensaure Alkalien, sowie durch Glühen mit saurem schwefelsauren Kali oder mit Fluorwasserstoff-Fluorkalium aufgeschlossen werden.

Die Lösungen der Zirkonerde zeichnen sich dadurch aus, dass das Zirkonerdehydrat durch Fällung mit Alkali erhalten sich nicht im überschüssigen Fällungsmittel löst (Unterschied von Thonerde und Beryllerde). Das Zirkonerdehydrat löst sich nicht in Salmiak, und wenn heiss gefällt auch schwierig in Säuren. Kohlensaure Zirkonerde löst sich aber in überschüssigem einfach- und doppelt-kohlensauren Alkali. Eigenthümlich ist besonders das Verhalten der Zirkonerdesalze in der Wärme gegen eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali, indem das hier gefällte basische Zirkonerde-Kalisulfat sich nicht in Wasser und kaum in viel Salzsäure löst (Unterschied von Thonerde).

Zur quantitativen Bestimmung der Zirkonerde genügt es, wenn sie nur mit flüchtigen Säuren verbunden ist, sie längere Zeit zu glühen. Die Zirkonerde kann auch durch Fällen mit Ammoniak als basisches Salz abgeschieden werden, das dann beim Glühen Zirkonerde giebt. Durch Fällen mit Kali wird kalihaltendes Zirkonerdehydrat niedergeschlagen, daher ist das Fällen mit Ammoniak zweckmässiger; nach dem Glühen lässt sich der Zirkonerde das Alkalisalz durch Wasser entziehen.

Die Trennung der Zirkonerde von allen den durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metallen bietet keine Schwierigkeit.

Die Zirkonerde enthält oft Eisenoxyd; die Trennung beider bietet manche Schwierigkeiten; es sind schon bei der Darstellung der reinen Zirkonerde verschiedene Methoden angegeben beide Oxyde zu trennen (vergl. S. 1059).

Nach Rivot wird die eisenhaltende Zirkonerde feingerieben und im Wasserstoffstrom erhitzt um das Eisen zu reduciren, welches dann durch ganz verdünnte Säure gelöst wird.

1) Ob Zirkonium wie Silicium und Bor in verschiedenen allotropischen Modificationen erhalten werden kann, bleibt noch zu ermitteln. — 2) Pogg. Annal. Bd. IV, S. 117. — 3) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXI, S. 77.

Nach Chancel[1]) und Strohmeyer[2]) lassen sich Zirkonerde und Eisenoxyd so trennen, dass die recht verdünnte Lösung nahezu mit kohlensaurem Natron gesättigt und dann kalt bis zur vollkommenen Entfärbung mit unterschwefligsaurem Natron versetzt wird; die Flüssigkeit wird demnach zum Sieden erhitzt, und gekocht so lange sich noch schweflige Säure entwickelt, es scheidet sich alle Zirkonerde ab, das Filtrat enthält alles Eisen als Oxydulsalz.

Von den Erden besonders von Ceroxyd und Yttererde kann die Zirkonerde getrennt werden, indem man die kochende Lösung mit hinreichend schwefelsaurem Kali versetzt; die saure Lösung wird dann mit Ammoniak nahezu gesättigt aber unter Vermeidung eines Ueberschusses; das gefällte basisch-schwefelsaure Zirkonerde-Kali wird danach mit Wasser unter Zusatz von Salmiak ausgewaschen; der Rückstand giebt nach dem Glühen und Auswaschen mit kochendem Wasser reine Zirkonerde.

Von der Beryllerde und anderen Erden lässt sich die Zirkonerde trennen, indem man die Auflösung der Erden in eine Lösung von doppelt-kohlensaurem Natron tropft; die Zirkonerde bleibt hier gelöst, beim Kochen nach Zusatz von Chlorammonium scheidet sie sich ab.

Von Thonerdehydrat lässt die Zirkonerde sich durch kohlensaures Alkali nicht trennen, weil sie bei Gegenwart der Thonerde bedeutend weniger löslich in Alkalibicarbonat ist; beide Erden lassen sich aber durch Behandlung mit kaustischem Alkali trennen.

Von den Basen, deren Sulfate löslich sind und durch Glühen nicht zersetzt werden wie die schwefelsauren Alkalien, kann die Zirkonerde so getrennt werden, dass das Gemenge nöthigenfalls nach Zusatz von Schwefelsäure hinreichend stark geglüht, und dann mit kochendem Wasser vollständig ausgewaschen wird; es bleibt reine Zirkonerde zurück (Marignac). *Fe.*

Zirkoniumbromid. Beim Abdampfen einer Lösung von Zirkonerdehydrat in Hydrobromsäure wird ein wasserhaltendes Salz in Krystallkörnern von schwach zusammenziehendem Geschmack erhalten, die beim Erhitzen Bromwasserstoff und Zirkonerde geben (Berthemot[3]).

Zirkoniumchlorid. $ZrCl_2$. Dieses Chlorid bildet sich beim Erhitzen von Zirkonium in Chlorgas, wobei das Metall unter Lichtentwickelung verbrennt. Es wird auch durch Erhitzen von Zirkon oder Zirkonerde mit Kohle im trockenen Chlorgasstrom dargestellt (im ersten Falle bildet sich zugleich Chlorsilicium); es bildet sich dabei ein weisses Sublimat von flüchtigem wasserfreien Chlorid. Das specifische Gewicht seines Dampfes ist nach Deville und Troost[4]) = 8,15 (berechnet 8,0), welches für die Formel $ZrCl_2$ eine Verdichtung auf 2 Vol. entspricht; bei der Formel Zr_2Cl_3 würde es der ungewöhnlichen Verdichtung auf 3 Vol. entsprechen. Das Chlorid löst sich in Wasser leicht und unter Erhitzung.

Beim Verdampfen einer Lösung von Zirkonerdehydrat in überschüssiger Salzsäure krystallisirt nach Berzelius wasserhaltendes

1) Compt. rend. T. XLVI, p. 987; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 237. — 2) Ebend. Bd. CXIII, S. 127. — 3) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIV, p. 393. — 4) Compt. rend. T. XLV, p. 821; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 213.

Chlorzirkonium in farblosen seideglänzenden Nadeln von herbem Geschmack, welche sich leicht in Wasser oder Weingeist, aber wenig in concentrirter Salzsäure lösen.

Die Krystalle verlieren schon bei 50° C., indem sie undurchsichtig werden, neben einem Theil des Krystallwassers die Hälfte ihrer Salzsäure. Dasselbe basische Zirkoniumchlorid $ZrEl_2 . ZrO_2 + 18 HO$ (oder $ZrOEl + 9 HO$) wird beim Abdampfen von wässerigem Chlorzirkonium sowie aus einer Lösung von Zirkonerde in Salzsäure beim Abdampfen bei 60° C. erhalten; diese Verbindung bildet nach Hermann weisse seidenglänzende sternförmig gruppirte Prismen, welche in Wasser und in Weingeist löslich sind.

Aus dieser Verbindung wird auch eine wasserärmere Verbindung $ZrEl_2 . ZrO_2 + 2 HO$ ($ZrElO + HO$) erhalten.

Die Krystalle des wasserreicheren Salzes geben beim Erhitzen wasserfreies Zirkoniumbioxychlorid $ZrEl_2 . 2 ZrO_2$, indem sie ohne die Form zu verlieren weiss und trübe werden; diese Verbindung ist unlöslich in Wasser.

Berzelius erhielt beim Abdampfen der Lösung von Chlorzirkonium ein Oxychlorid $ZrEl_2 . ZrO_2 + x HO$ als eine gelbliche gummiartige Masse, welche sich langsam aber vollständig in Wasser löst; bei fortgesetztem Kochen dieser Lösung scheidet sich ein unlösliches basisches Salz als weisse gallertartige durchscheinende Masse ab.

Das Zirkoniumchlorid absorbirt schon in der Kälte Ammoniakgas.

Fe.

Zirkoniumfluorid. Die stark geglühte Zirkonerde löst sich schwer in Flusssäure, wird aber durch Glühen mit Fluorammonium-Fluorwasserstoff leicht aufgeschlossen. Zirkonerdehydrat löst sich in Flusssäure in reichlicher Menge. Wasserfreies Zirkonfluorid bildet sich nach Marignac beim Erhitzen von Zirkonerde mit dem doppelten Gewicht von Fluorwasserstoff-Fluorammonium bis zum vollständigen Vertreiben des letzteren; es löst sich leicht in Wasser, welches mit Flusssäure angesäuert ist. Wird die saure auf eine oder andere Weise erhaltene Lösung, welche überschüssige Flusssäure enthält, langsam verdampft, so krystallisirt wasserhaltendes Zirkoniumfluorid $ZrF_2 + 3 HO$ in kleinen ziemlich glänzenden meist tafelförmigen triklinometrischen Krystallen; sie verlieren in der Wärme neben Wasser auch Flusssäure, und ward längere Zeit (selbst unter Rothglühhitze) erhitzt, so bleibt reine Zirkonerde. Das Fluorzirkon löst sich in verdünnter wässeriger Flusssäure; in reinem Wasser löst es sich unter Abscheidung von basischem Salz (Marignac).

Das Zirkonfluorid verbindet sich mit vielen Metallfluoriden zu Doppelfluoriden, die von Marignac[1]) zuerst ausführlich untersucht sind. Die Zusammensetzung der Doppelfluoride lässt sich durch ungleich einfachere Formeln ausdrücken, wenn man Zirkonfluorid $= ZrF_2$ setzt und nicht als Zr_2F_3 oder als ZrF annimmt. Nach Marignac sind die Metall-Zirkonfluoride oder Fluorzirkonate den entsprechenden Siliciumverbindungen und Zinnverbindungen den Fluorsilicaten und Fluorstannaten nicht nur ähnlich sondern zum Theil auch isomorph.

[1]) Compt. rend. T. L, p. 952; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LX, p. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXVI, S. 359; Chem. Centralbl. 1860, S. 603; Jahresber. 1860, S. 134.

Bei den verschiedenen Fluorzirkonaten verhält sich das Fluor des Zirkonfluorids zum Fluor des damit verbundenen Metallfluorids = 1 : 1; 1 : $1^1/_3$; 1 : 2; 1 : 4; in der Natriumverbindung allein wie 5 : 8. Wollte das Fluorzirkonium als Zr_2F_3 bezeichnet werden, so hätten diese Doppelsalze die wenig einfachen Formeln:

$3\,MF\,.\,Zr_2F_3$
$9\,MF\,.\,4\,Zr_2F_3$
$3\,MF\,.\,2\,Zr_2F_3$
$3\,MF\,.\,4\,Zr_2F_3$.

Das Natriumdoppelsalz hätte die Formel $15\,NaF\,.\,8\,Zr_2F_3$.

Wird das Zirkonfluorid = $\text{Ƶ}rF_2$ gesetzt, so sind die Salze:

$2\,MF\,.\,\text{Ƶ}rF_2$
$3\,MF\,.\,2\,\text{Ƶ}rF_2$
$MF\,.\,ZrF_2$
$MF\,.\,2\,\text{Ƶ}rF_2$.

Nur das Natriumsalz ist $5\,NaF\,.\,4\,\text{Ƶ}rF_2$.

Die Doppelsalze sind meistens in Wasser löslich und gut krystallisirbar, sie werden erhalten durch Mischen der beiden Fluoride, oder indem man in dem Gemenge von Fluorzirkon mit Flusssäure das betreffende Metalloxyd oder dessen Carbonat löst.

Die Fluorzirkonate von Barium Strontium und Calcium sind in Wasser unlöslich; die gelösten Fluorzirkonate werden daher durch die Salze dieser Erdalkalien gefällt. Wird eine Lösung von Fluorzirkonium und Flusssäure mit diesen kohlensauren Erdalkalien versetzt, so geht die Kohlensäure fort, der Niederschlag ist dann aber ein Gemenge z. B. von unlöslichem Barium-Fluorzirkonium mit unlöslichem Bariumfluorid.

Viele Fluorzirkonate lösen sich unverändert in kaltem wie in heissem Wasser; manche zersetzen sich beim Erhitzen der wässerigen Lösung unter Abscheidung eines Theils des Metallfluorides, wobei dann besonders die Verbindungen $MF\,.\,\text{Ƶ}rF_2$ als die beständigeren in Lösung bleiben. An feuchter Luft hinreichend erhitzt verlieren die meisten Fluorzirkonmetalle alle Flusssäure, ein Gemenge von Zirkonerde mit dem Oxyde des Metalls zurücklassend; mit hinreichend Schwefelsäure erhitzt geben sie ein Gemenge von schwefelsaurer Zirkonerde und schwefelsaurem Metalloxyd.

1. Einfach-Ammonium-Zirkonfluorid: $NH_4F\,.\,\text{Ƶ}rF_2$. Dieses Salz bildet rhombische Krystalle, welche dem Kaliumsalz isomorph sind; sie sind löslich in Wasser; bei 100° C. verlieren sie nichts an Gewicht.

2. Anderthalbfach: $3\,NH_4F\,.\,2\,\text{Ƶ}rF_2$. Dieses Salz krystallisirt aus einer Auflösung bei grossem Ueberschuss von Fluorammonium in regulären Cubo-Octaëdern.

Barium-Zirkoniumfluorid wird durch Fällen des Kalium-Zirkoniumfluorids mit Chlorbarium als ein weisser unlöslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $3\,BaF\,.\,2\,\text{Ƶ}rF_2 + 2\,HO$ erhalten; ob dieser Niederschlag reines Barium-Zirkonfluorid ist, oder vielleicht ein Gemenge desselben mit Fluorbarium ist nicht entschieden.

Blei-Zirkoniumfluorid. Beim Sättigen von Flusssäure und Fluorzirkonium mit kohlensaurem Blei bleibt das Doppelsalz zum Theil ungelöst zurück, theils löst es sich auf, und giebt beim Verdampfen der Lösung ein körnig krystallinisches Salz, welches von Wasser besonders rasch bei Gegenwart von Flusssäure zersetzt wird, indem sich Fluorblei abscheidet.

Kadmium-Zirkoniumfluorid, $2\,CdF \,.\, ZrF_2 + 6\,HO$, bildet monoklinometrische dem entsprechenden Mangansalz isomorphe Krystalle; sie lösen sich in Wasser, und krystallisiren unverändert aus dieser Lösung.

Wird die Lösung mit überschüssigem Fluorzirkonium versetzt, so krystallisirt ein saures Salz $CdF \,.\, 2\,ZrF_2 + 6\,HO$ in undeutlichen fächerförmig gruppirten blätterigen Krystallen.

1. Kalium-Zirkonfluorid; Einfach: $KF \,.\, ZrF_2$. Beim Glühen von Zirkon selbst wenn er nicht sehr fein gepulvert ist mit 2 bis 3 Gewichtstheilen Fluorwasserstoff-Fluorkalium bildet sich leicht ein Gemenge von Kalium-Siliciumfluorid und Kalium-Zirkoniumfluorid; wird die Masse mit Wasser unter Zusatz von wenig Flusssäure gekocht und filtrirt, so krystallisirt beim Erkalten das Kalium-Zirkonfluorid fast vollständig. Das Salz bildet wasserfreie rhombische sechsseitig zugespitzte Krystalle. Es löst sich bei 2° C. in 128 Thln., bei 15° C. in 71 Thln., bei 19° C. in 59 Thln., bei 100° C. in 4 Thln. Wasser; die heiss gesättigte Lösung gesteht beim Erkalten zu einem aus feinen Nadeln bestehenden Brei.

Die Krystalle bilden bei Rothglühhitze eine teigige Masse; diese verliert an der Luft durch Einwirkung der Feuchtigkeit derselben allmälig Fluorwasserstoff. Aus verdünnten Lösungen wird das Salz in grösseren regelmässigen Krystallen erhalten.

2. Saures: $KF \,.\, 2\,ZrF_2 + 2\,HO$. Aus einer Lösung, welche einen grossen Ueberschuss von Fluorzirkonium enthält, krystallisirt dieses Salz in schlecht ausgebildeten monoklinometrischen Krystallen, die bei 100° C. das Wasser verlieren, stärker erhitzt Fluorwasserstoff abgeben. Die Krystalle zeigen mit kohlensaurem Ammoniak kein Aufbrausen; aus Wasser umkrystallisirt geben sie das neutrale Salz.

3. Anderthalbfaches: $3\,KF \,.\, 2\,ZrF_2$. Dieses Salz krystallisirt aus einer Lösung mit überschüssigem Fluorkalium in sehr kleinen aber gut ausgebildeten regulären Octaëdern oder Cubo-Octaëdern, die Krystalle verknistern beim Erhitzen, enthalten aber kein Krystallwasser. Sie lösen sich in Wasser, beim Erkalten einer heiss gesättigten Lösung krystallisirt das neutrale Salz.

Berzelius hatte diesem Salze die Formel $2\,KF \,.\, Zr_2F_3$ gegeben; nach Marignac liegen die Resultate von Berzelius' Analyse zwischen dieser Formel und der von Marignac.

Kupfer-Zirkoniumfluorid: $3\,CuF \,.\, 2\,ZrF_2 + 16\,HO$. Dieses Salz bildet sich gewöhnlich beim Auflösen von kohlensaurem Kupfer in Flusssäure und Fluorzirkonium; es bildet monoklinometrische Combinationen. Das Salz löst sich in Wasser, und krystallisirt aus dieser Lösung unverändert; wird es in Wasser mit überschüssigem Fluorzirkonium gelöst, so bilden sich neben den grossen Krystallen dieses Salzes hellblaue Krystallkrusten von Fluorzirkonium verunreinigt durch anhängendes Kupfersalz.

Wird das Salz mit Fluorkupfer versetzt, so krystallisirt ein Salz $2\,CuF \,.\, ZrF_2 + 12\,HO$ in monoklinometrischen Krystallen, die sich in kaltem Wasser unverändert lösen; beim Erhitzen der Lösung scheidet sich Fluorkupfer ab, und das Filtrat giebt dann das vorige Salz.

Magnesium-Zirkoniumfluorid, $MgF \,.\, ZrF_2 + 5\,HO$, bildet kleine glänzende krummflächige Krystalle, die dem Mangansalz isomorph sind. Beim Behandeln von Magnesia mit in Flusssäure gelöstem Fluor-

zirkonium bildet sich ein Niederschlag von Magnesiumzirkoniumfluorid gemengt mit viel Fluormagnesium, welches letztere Salz in einer Lösung des Doppelsalzes unlöslich ist; man entzieht daher das Fluorzirkoniummagnesium durch Wasser. Dieses Salz ist schwer löslich in Wasser, krystallisirt aber beim langsamen Verdampfen der Lösung, wobei sich häufig Zwillingsbildungen zeigen. Das Salz wird durch längeres Erhitzen an der Luft zersetzt in Magnesia und Fluorzirkonium.

Mangan-Zirkoniumfluorid: $MnF . ZrF_2 + 5 HO$. Das Salz wird wie das Magnesiumsalz dargestellt, das mit ihm isomorph ist; die Krystalle sind aber glattflächiger und flächenreicher, undeutlich spaltbar parallel $0P$; bei länger fortgesetztem Erhitzen an der Luft werden sie schwarz und geben Manganhyperoxyd und Fluorzirkonium.

Bei Ueberschuss von Fluormangan bilden sich rosenrothe monoklinometrische Krystalle von $2 MnF . ZrF_2 + 6 HO$; dieses Salz löst sich unverändert in Wasser, die Lösung zersetzt sich auch nicht beim Erhitzen; werden die Krystalle aber mit heissem Wasser übergossen, so scheidet sich Fluormangan ab, und das Filtrat giebt beim Abdampfen das vorhergehende Salz.

Natrium-Zirkonfluorid: $5 NaF . 4 ZrF_2$. Dieses Salz von so abweichender Zusammensetzung gegenüber den anderen Doppelsalzen bildet sich immer, in welchem Verhältniss auch die beiden Fluoride gemischt wurden. Es wird in kleinen meist undeutlichen monoklinometrischen Krystallen erhalten; erst nach drei oder vier Krystallisationen durch Abdampfen bei 50° bis 60° C. werden deutliche Krystalle gebildet. Das Salz ist löslich in 258 Thln. Wasser von 18° C. oder in etwa 60 Thln. siedendem Wasser; wegen dieser geringen Löslichkeit kann es auch durch doppelte Zersetzung aus den leichter löslichen Doppelsalzen mit Chlornatrium erhalten werden.

Die trockenen Krystalle können ohne sich zu zersetzen bis zum Rothglühen erhitzt werden.

Nickel-Zirkoniumfluorid. 1. Neutrales Salz, $NiF . ZrF_2 + 6 HO$. Es krystallisirt in hexagonalen Krystallen, die durch ein Rhomboëder von 127° 10′ begrenzt werden, und den Prismaflächen parallel spaltbar sind.

2. Basisches Salz, $2 NiF . ZrF + 12 HO$. Dieses Salz bildet sich bei Ueberschuss von Fluornickel, und bildet schöne smaragdgrüne monoklinometrische meist undeutliche Krystalle, die sich unverändert in Wasser lösen, bei fortgesetztem Kochen trübt sich die Lösung durch Abscheidung von etwas Fluornickel.

Nickel-Kalium-Zirkoniumfluorid: $NiF . KF . 2 ZrF + 8 HO$. Die blassgrünen kleinen aber regelmässigen monoklinometrischen Krystalle bilden sich beim Mischen der beiden Doppelsalze, wobei das neue Salz sich fast vollständig abscheidet, da es in Wasser sehr wenig löslich ist; mischt man die beiden Salze in heissen concentrirten Lösungen, so scheidet sich zuerst gewöhnlich Kalium-Zirkoniumfluorid ab, während das Nickelsalz gelöst bleibt; allmälig lösen sich die Krystalle wieder auf, und es scheidet sich dann das Kalium-Nickelsalz ab. Das Salz verliert bei 100° C. kein Wasser, bei höherer Temperatur geht mit dem Wasser auch Flusssäure fort.

Zink-Zirkoniumfluorid: $ZnF . ZrF_2 + 6 HO$. Dieses Salz ist den Fluorsilicaten und Fluorstannaten isomorph, es krystallisirt in regelmässigen ziemlich grossen hexagonalen Prismen, die in ein Rhom-

boëder endigen; die Krystalle spalten parallel den hexagonalen Prismaflächen; sie lösen sich sehr leicht in Wasser.

Aus einer mit überschüssigem Fluorzink versetzten Lösung krystallisirt das Salz $2\,ZnF \,.\, ZrF_2 + 12\,HO$ in monoklinometrischen mit dem entsprechenden Nickelsalz ganz isomorphen Krystallen, die sich vollständig in kaltem Wasser lösen; beim Kochen der Lösung scheidet sich aber Fluorzink ab. *Fe.*

Zirkoniumjodid ist noch nicht bekannt.

Zirkoniumnitret, Stickstoffzirkonium s. unter **Stickstoffmetalle** (Bd. VIII, S. 305).

Zirkoniumoxyd, Zirkonerde, Zirkonsäure, Hyacintherde. Formel: ZrO oder Zr_2O_3 oder ZrO_2 (s. unter Zirkonium S. 1051). Berzelius und nach ihm Hermann bezeichneten die Erde als Zr_2O_3 ($Zr = 33{,}5$); L. Gmelin und Andere nehmen dieses Oxyd als ZrO ($Zr = 22{,}4$); doch ist es eine so schwache Basis, dass diese Formel wenig Wahrscheinlichkeit hat. Das specifische Gewicht des Dampfes von Chlorzirkonium veranlasste Deville die Formel des Oxyds $= ZrO_2$ ($Zr = 44{,}8$) zu nehmen, für welche Formel G. Rose [1]) sich aussprach in Rücksicht auf die Isomorphie des Zirkons mit Titansäure (Rutil); Marignac aber fand einen weiteren Grund in der Aehnlichkeit der Fluorverbindungen des Zirkoniums mit denen von Zinn und Silicium. Die Zirkonerde kann danach neben Titansäure, Zinnsäure und Kieselsäure gestellt werden. G. Rose bezeichnete sie daher als Zirkonsäure.

Das Zirkonoxyd bildet sich beim Glühen von Zirkonium an der Luft, sowie beim Schmelzen desselben mit den Hydraten oder Carbonaten und wasserhaltenden Boraten der Alkalien auf Kosten des Sauerstoffs des Wassers oder der Kohlensäure. Das Zirkonium wird auch durch Sieden mit Königswasser oder mit concentrirter Schwefelsäure aber nur langsam oxydirt.

Die Zirkonerde findet sich als Silicat im Zirkon (s. d. Art. S. 1050) sowie im Hyacinth und im Eudialit, im letzteren verbunden mit Kalk- und Eisenoxydulsilicat, sowie in einigen anderen Mineralien (s. S. 1051).

Die Zirkonerde wird aus dem Zirkon oder Hyacinth dargestellt; diese Mineralien werden zuerst glühend in Wasser abgelöscht, am besten werden dann die farblosen Stücke, weil frei von Eisen, ausgewählt, sie werden fein gepulvert und geschlämmt. Das geschlämmte Pulver wird mit dem vierfachen Gewicht kohlensauren Natrons gemengt und in einem Platintiegel am besten im Gebläseofen aufgeschlossen; Henneberg und Wackenroder setzen hierbei etwas Salpeter zu. Berzelius glüht das Gemenge von 1 Thl. Zirkonpulver mit 3 Thln. kohlensaurem Kali, und legt dabei auf die gesinterte Masse, so dass es den Tiegel nicht berührt, von Zeit zu Zeit ein Stückchen Natronhydrat.

Das Zirkonpulver kann auch durch Schmelzen mit 3 bis 4 Thln. Natronhydrat im Silbertiegel aufgeschlossen werden.

Wenn der Zirkon oder Hyacinth eisenfrei war, so wird die aufgeschlossene Masse mit Säure übersättigt, dann bis fast zur Trockne abgedampft zur Abscheidung der Kieselsäure, wonach die rückständige Masse mit Wasser aufgeweicht und das Filtrat mit Ammoniak gefällt wird; es scheidet sich hier Zirkonerde ab, wenn Eisen vorhanden war ge-

[1]) Pogg. Annal. Bd. CVII, S. 602.

mengt mit Eisenoxyd. Das letztere ist gewöhnlich der Fall, und es sind daher vielfache Methoden zur Trennung des Eisens angegeben.

Wird die eisenhaltende Lösung zum Krystallisiren abgedampft, dann mit concentrirter Salzsäure und Weingeist ausgewaschen (wobei sich alles Eisen und wenig Zirkonerde löst) und umkrystallisirt, so geben die Krystalle in Wasser gelöst reine Zirkonerde (Berzelius. Hermann).

Berthier zieht die aus Zirkon und Natronhydrat erhaltene Schmelze mit Wasser aus, der Rückstand wird dann in der Kälte mit Wasser und Salzsäure versetzt; durch Abdampfen wird die Kieselsäure abgeschieden, das Filtrat mit Ammoniak und Schwefelammonium in einem zu verschliessenden Gefäss versetzt, und nach dem Absetzen durch Decantiren ausgewaschen. Der Rückstand wird darauf mit so viel wässeriger schwefliger Säure übergossen, dass der Geruch danach noch bemerkbar ist; es löst sich Schwefeleisen, während reine Zirkonerde zurückbleibt; die abfiltrirte Flüssigkeit enthält bei Ueberschuss von schwefliger Säure ein wenig Zirkonerde, welche beim Erhitzen sich abscheidet.

Nach Berzelius kann der nach Abscheiden der Kieselsäure durch Fällen mit Ammoniak erhaltene Niederschlag in Weinsäure gelöst werden; durch Sättigen mit Ammoniak und Zusatz von Schwefelammonium scheidet sich das Eisen ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit giebt abgedampft und geglüht reine Zirkonerde.

Beim fortgesetzten Kochen der Lösung von Zirkonerde und Eisenoxyd in Salzsäure scheidet sich basisches Chlorzirkonium ab, während alles Eisen in Lösung bleibt; durch Glühen der Zirkonverbindung an der Luft bleibt reine Zirkonerde (Berzelius).

Wird die neutrale Auflösung der unreinen Zirkonerde in Salzsäure mit neutralem schwefelsauren Kali kochend gesättigt, so scheidet sich beim Erkalten basisch-schwefelsaure Zirkonerde ab, welche mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali abgewaschen wird, um alles Eisen zu entfernen; es bleibt reines Zirkonerdesalz. Die Flüssigkeit, aus welcher sich das basische Salz abgeschieden hat, giebt mit kohlensaurem Kali fast neutralisirt und dann mit schwefelsaurem Kali versetzt und gekocht noch weiteres Zirkonsalz. Das so erhaltene Salz mit Natronhydrat geschmolzen, und dann mit Wasser gekocht oder mit kaustischer Lauge digerirt, der Rückstand in Salzsäure gelöst, giebt mit Ammoniak reines Zirkonerdehydrat (Berzelius).

Das unreine Zirkonerdehydrat giebt mit wässeriger Oxalsäure gekocht lösliches Eisenoxydoxalat, während das Zirkonerdesalz ungelöst bleibt, nur ist hierbei ein Ueberschuss von Oxalsäure zu vermeiden, weil sich sonst auch Zirkonerde löst. (Dubois und Silveira[1]). Berlin[2]). Durch Zersetzung der oxalsauren Zirkonerde mit Kali bildet sich kalihaltendes Oxyd, welches in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt wird.

Nach Scheerer[3]) wird die Schmelze von 1 Thl. Zirkonpulver und 4 Thln. kohlensaurem Natron mit Wasser ausgewaschen, wo Zirkonerde-Natron als weisses schweres krystallinisches Pulver zurückbleibt, von welchem sich das beigemengte Eisenoxyd leicht durch Ab-

[1]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XIV, p. 11. — [2]) Journ. f. prakt Chem. Bd. LVIII, S. 145. — [3]) Pogg. Annal. Bd. LIX, S. 48.

schlämmen trennen lässt; der Rückstand giebt dann mit Salzsäure und Wasser eine Lösung, aus welcher Ammoniak Zirkonerdehydrat fällt.

Berlin[1]) schmilzt unreine Zirkonerde mit 4 bis 5 Thln. kohlensaurem Natron bei Weissglühhitze; beim Uebergiessen der geschmolzenen Masse mit Salzsäure löst sich alles Eisenoxyd, während die Zirkonerde grösstentheils ungelöst bleibt. Die Masse wird dann mit saurem schwefelsauren Natron geschmolzen, und aus der Lösung das Zirkonerdehydrat durch Ammoniak gefällt.

Nach Wöhler kann das Zirkonpulver durch Glühen mit Kohle in einem Strom von trockenem Chlorgas aufgeschlossen werden; es verflüchtigt sich Chlorsilicium, während basisches Chlorzirkonium sublimirt; es löst sich in Salzsäure und auf Zusatz von Ammoniak fällt Zirkonerdehydrat.

Nach Marignac[2]) wird Zirkon, der nicht fein gepulvert zu sein braucht, mit 2 bis 3 Thln. Fluorwasserstoff-Fluorkalium geglüht; die Masse ein Gemenge von Kalium-Siliciumfluorid und Kalium-Zirkoniumfluorid wird mit Wasser unter Zusatz von etwas Flusssäure gekocht und filtrirt, der Rückstand mit wenig heissem Wasser ausgewaschen. Beim Erkalten des Filtrats krystallisirt Kalium-Zirkoniumfluorid nahezu vollständig heraus; dieses Doppelsalz wird mit Schwefelsäure zersetzt, und nach starkem Glühen mit kochendem Wasser ausgewaschen, wo reine Zirkonerde zurückbleibt.

Das Zirkonerdehydrat giebt beim Glühen Zirkonerde; diese bildet ein geruchloses und geschmackloses weisses Pulver, oder harte das Glas ritzende und am Stahl Funken gebende Stücke von 4,35 bis 4,9 specif. Gewicht. Deville und Caron[3]) erhielten Zirkonerde in zu dendritischen Massen verwachsenen kleinen Krystallen, ähnlich denen des Salmiaks, indem sie Fluorzirkonium bei Gegenwart von Borsäure in einem Kohlentiegel bei Abschluss der Luft erhitzten. Nach Nordenskiöld[4]) bleibt, wenn Zirkonerde mit Borax im Porcellanofen geschmolzen und der Rückstand mit Salzsäure ausgezogen wird, Zirkonerde in durchsichtigen farblosen mikroskopischen quadratischen Prismen (isomorph mit Zinnstein und Rutil) von 5,71 bis 5,72 specif. Gewicht; sie polarisiren das Licht.

Die bei möglichst niedriger Temperatur dargestellte Zirkonerde zeigt beim anfangenden Glühen ein Erglimmen (Berzelius nimmt an, es bilde sich hier eine isomere $_b$Zirkonerde). Das Oxyd ist danach unlöslich in wässerigen Säuren, und auch schwerlöslich in Flusssäure, es löst sich dann nur in starker Schwefelsäure, wenn man es fein gepulvert mit 2 Thln. Schwefelsäurehydrat und 1 Thl. Wasser erhitzt.

Die Zirkonerde wird durch Glühen mit Kohle im Chlorgasstrom zersetzt unter Bildung von Chlorzirkonium.

Die Zirkonerde ist mit Wasser verbunden im Zirkonerdehydrat (s. S. 1061); sie bildet mit Säuren die Zirkonerdesalze (s. S. 1061); sie verbindet sich aber auch mit Basen, indem sie sich diesen gegenüber als schwache Säure verhält daher auch Zirkonsäure genannt ist; so wird durch Fällen von Zirkonerdesalzen mit Kali oder Natron ein alkalihaltendes Zirkonerdehydrat erhalten; die durch Glühen von Kalihydrat

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 147. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LX, p. 261. — [3]) Compt. rend. T. XLVI, p. 764; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 55. — [4]) Poggend. Annal. Bd. CXIV, S. 612.

mit Zirkonerde erhaltene Masse hinterlässt beim Auswaschen mit Wasser ein Zirkonerde-Kali, das sich vollständig in Säure löst.

Zirkonerde giebt mit Thonerde beim Glühen eine schmelzbare Masse.

Svanberg[1]) glaubte dem Verhalten gegen Oxalsäure nach, dass das als Zirkonerde bezeichnete Oxyd ein Gemenge sei von unter sich verschiedenen Erden, dass es neben Zirkonerde besonders ein neues Metalloxyd Noriumoxyd oder Norerde enthalte, ausserdem Ceroxyd eine der unreinen Yttererde ähnliche Erde und noch ein anderes Oxyd. Weder Berlin[2]) noch Marignac[3]) fanden diese Angaben bestätigt, sie konnten die Zirkonerde nicht als ein Gemenge verschiedener Erden erkennen. *Fe.*

Zirkoniumoxydhydrat, Zirkonerdehydrat, Zirkonsäurehydrat. Dieses Hydrat wird immer beim Fällen von Zirkonerdesalzen mit Ammoniak erhalten; seine Darstellung aus Zirkon ist ausführlich bei Zirkoniumoxyd besprochen (s. S. 1058). Das frisch gefällte Zirkonerdehydrat ist weiss voluminös gallertartig; es schrumpft beim Trocknen zu einer gelblichen durchscheinenden gummiartigen Masse mit muschligem Bruch zusammen. Das trockene Hydrat ist nach Berzelius $ZrO_2 . HO$ (wohl bei höherer Temperatur getrocknet); nach Hermann ist das bei 17° C. getrocknete Hydrat $ZrO_2 . 2HO$. Das Hydrat giebt beim Erhitzen wasserfreie Zirkonerde.

Das Zirkonerdehydrat ist nach Brush[4]) in 5000 Thln. Wasser löslich, die Lösung färbt Curcumapapier braun; es löst sich wenn kalt gefällt und mit kaltem Wasser ausgewaschen leicht in Säuren; wird es nach dem Fällen in der Kälte mit heissem Wasser ausgewaschen oder war es heiss gefällt, so löst es sich nur in concentrirten Säuren; das Hydrat löst sich nicht in Ammoniaksalzen. *Fe.*

Zirkoniumoxydsalze, Zirkonerdesalze. Die Zirkonerde ist eine schwache Base; nach der Formel ZrO_2 ist sie zweisäurig. Das Zirkonmetall löst sich schwierig in Säuren auch in Salpetersäure oder Königswasser, nur Fluorwasserstoffsäure löst es leicht. Die geglühte Zirkonerde löst sich nur in concentrirter Schwefelsäure; sie wird durch Glühen mit Fluorkalium-Fluorwasserstoff oder mit saurem schwefelsauren Kali aufgeschlossen. Das kalt gefällte Zirkonerdehydrat löst sich auch in verdünnter Säure.

Die Zirkonerdesalze sind zum Theil in Wasser löslich, sie haben einen zusammenziehenden sauren Geschmack und röthen Lackmus; beim Glühen verlieren sie die Säure, wenn diese flüchtig ist. Nur das Chlorzirkonium ist als Ganzes flüchtig.

Die reinen Alkalien auch Ammoniak fällen aus den Lösungen weisses Zirkonerdehydrat, das alkalihaltig ist, und sich im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löst. Salmiak verhindert die Fällung nicht. Schwefelammonium fällt unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff Zirkonerdehydrat. Die einfach- und doppelt-kohlensauren Alkalien fällen kohlensaure Zirkonerde, die sich im Ueberschuss des Fällungsmittels löst, leichter im doppelt- als im einfach-kohlensauren Alkali. Wird

[1]) Pogg. Annal. Bd. LXV, S. 317; Berzelius' Jahresber. Bd. XXV, S. 149.

[2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 147. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LX, p. 262; Jahresber. 1860, S. 136.

wenig kohlensaures Alkali zum Zirkonerdesalz gesetzt, so entsteht zuerst ein lösliches basisches Salz, die Flüssigkeit bleibt daher klar; bei weiterem Zusatz entsteht ein Niederschlag, der endlich sich im überschüssigen Alkalicarbonat löst. Ebenso verhalten sich die schwefligsauren Alkalien.

Die reinen und kohlensauren Erdalkalien fällen die Zirkonerdesalze, die Fällung durch die Carbonate ist aber selbst beim Erhitzen unvollständig. Eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Kali fällt auch bei Säureüberschuss unlösliches basisch-schwefelsaures Zirkonerde-Kali, indem saures schwefelsaures Kali in Lösung bleibt; der Niederschlag ist wenn kalt gefällt in viel Salzsäure löslich; nach der heissen Fällung löst er sich kaum darin. Oxalsäure fällt weisse oxalsaure Zirkonerde, die sich merkbar in überschüssiger Oxalsäure leichter in Salzsäure löst. Phosphorsäure und phosphorsaure Alkalien fällen weisse phosphorsaure Zirkonerde. Die Zirkonerde-Salze werden weiter durch bernsteinsaure, benzoësaure und weinsaure Alkalien weiss gefällt; das weinsaure Salz ist in weinsaurem Alkali wie in kaustischem Kali löslich. Ferrocyankalium giebt einen weissen Niederschlag.

Die Zirkonerdesalze lösen sich vor dem Löthrohre in Borax und Phosphorsalz, die Perlen werden beim Glühen oder durch Flattern leicht milchweiss. *Fe.*

Zirkoniumsulfuret, Schwefelzirkonium. Dieses Sulfid bildet sich beim Erhitzen von Zirkonmetall mit Schwefel im luftleeren Raum oder in Wasserstoffgas, im letzteren Falle unter schwacher Lichtentwickelung. Das Zirkonsulfuret ist ein dunkel zimmtbraunes Pulver, welches unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt. Es wird durch Wasser, verdünnte Säuren, auch durch Salpetersäure oder wässerige Alkalien nicht verändert; Salpetersalzsäure löst es langsam, Fluorwasserstoff zersetzt es leicht unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff; mit schmelzendem Kali bildet es Schwefelkalium und Zirkonerde.

Fremy erhielt beim Glühen von Zirkonerde in einem Kohlennachen in einem Strom von Schwefelkohlenstoffdampf eine Verbindung vielleicht ein Oxysulfuret in stahlgrauen graphitfarbenen Schuppen, welche ein gelbes Pulver geben; sich in Wasser oder verdünnten Säuren nicht lösen; durch Salpetersäure aber leicht zersetzt werden unter Abscheidung von Schwefel. *Fe.*

Zirkonsäure, syn. **Zirkoniumoxyd** (s. S. 1058).

Zirkonsyenit heisst der zirkonführende Syenit des südlichen Norwegens.

Zitrin, syn. **Citrin**.

Zittwersamen, syn. für **Wurmsamen**.

Zittwerwurzel, *Radix zedoariae*, kommt von *Curcuma zedoaria* Rosc., einer zu den Scitamineen gehörigen in Bengalen, auf Java und Madagaskar wachsenden Pflanze. Die Wurzel ist knollig, etwa so dick wie eine Wallnuss oder kleiner, aussen quer geringelt. Die im Handel befindliche trockene Wurzel bildet entweder dreiseitige Längsspaltstücke oder runde liniendicke Scheiben von schmutzig gelbgrauer

Farbe und ziemlich dichtem Gewebe. Sie riecht camphorartig gewürzhaft und schmeckt aromatisch bitterlich. Nach Bucholz [1]) enthält sie ausser flüchtigem Oel bitteres Weichharz, bitteren Extractivstoff, Gummi, Stärke u. s. w. Das Oel ist trübe weisslich gelb dickflüssig, riecht und schmeckt camphorähnlich und besteht aus zwei Oelen, wovon das eine leichter das andere schwerer ist als Wasser. *Wp.*

Zobtenfels, Urgrünstein, Schillerfels, serpentinartiger Granit, nach dem Vorkommen am Zobtenberge in Schlesien genannt, eine Gebirgsart für welche jetzt die Namen Gabbro oder Euphotid in Gebrauch sind. Der Gabbro ist ein krystallinisch-körniges gemengtes Gestein, welches Labradorit oder Saussurit, Amphibol besonders als Smaragdit, oder Augit besonders als Diallagit enthält, wonach Labradorit- Saussurit- Diallagit- oder Smaragdit-Gabbro unterschieden werden. Der Gabbro ist gewöhnlich massig und grobkörnig, doch auch feinkörnig und dann ähnlich manchen Dioriten oder Diabasen, daher wie diese Grünstein genannt. Zuweilen tritt der Gabbro porphyrartig variolitisch, geschichtet bis schiefrig auf. *K.*

Zölestin, Zölestinspath, syn. **Cölestin**.

Zoïodin nennt Bonjean eine Substanz, welche sich nach ihm aus dem Wasser absetzt, das von Glairin (s. Baregin 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 644) aus reinen Schwefelwässern genommen abtropft; es bildet geruchlose und geschmacklose violette Blättchen, die sich am Licht nicht verändern, in Wasser unlöslich sind; durch Alkalien braun, durch Salpetersäure und Salzsäure gelblich roth werden.

Zoisit, Kalkepidot, Saualpit, Illuderit, $3CaO.SiO_3 + 2(Al_2O_3.SiO_3)$, mit etwas Eisengehalt nach den Analysen von Klaproth [2]) des von der Saualpe in Kärnthen und des vom Radelgraben, von Bucholz [3]) des von Gefrees am Fichtelgebirge, von Stromeyer [4]) des von Sterzing in Tirol, von Geffken [5]) des von Faltigel in Tyrol und des aus dem Fichtelgebirge, von Thomson [6]) des aus Kärnthen und von Williamsburgh in Massachusetts, von Besnard [7]) des von Grossarl in Salzburg, von G. J. Brush [8]) des von Unionville in Pennsylvanien, von C. Rammelsberg [9]) des von Goshen in Massachusetts, von der Saualpe in Kärnthen, von Gefrees am Fichtelgebirge, von Sterzing in Tirol, aus dem Thale Fusch im Pinzgau im Salzburgischen, aus dem Meiggerthal am Monte Rosa in Wallis, von R. Hermann [10]) des von Faltigl in Tyrol, von M. Richter [11]) des von Sterzing in Tyrol, von Kulesza [12]) des von der Saualpe in Kärnthen, von F. A. Genth und Trippel [13]) des aus der Polk County Grube in Tennessee. Der Zoisit findet sich gewöhnlich in undeutlichen langgestreckten prismatischen bis strahligen Krystallen oder derb mit stengliger Absonderung

[1]) Taschenb. f. Scheidek. u. Apoth. 1817, S. 1; Repert. f. d. Pharm. Bd. XX, S. 376. — [2]) Dessen Beiträge Bd. IV, S. 183; Bd. V, S. 41. — [3]) Gehlen's Journ. Bd. I, S. 201. — [4]) Unters. S. 390. — [5]) Epidotorum quorundam analysis, Dissert. Jenae, 1824. — [6]) Dessen Outlin. Vol. I, p. 271. — [7]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. V, S. 212. — [8]) Sill. Amer. Journ. [2.] T. XXVI, p. 69. — [9]) Pogg. Annal. Bd. C, S. 133. — [10]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 35. — [11]) Haidinger's Berichte Bd. III, S. 114. — [12]) Wien. Akad. Sitzungsber. Bd. XIV, S. 353 — [13]) Sill. Amer. Journ. T. XXXIII, p. 197.

und wird in der Gestalt und den Spaltungsflächen, die nach einer Richtung der Länge nach vollkommene sind, für übereinstimmend mit den Gestalten des Epidot gehalten, wogegen Descloizeaux [1]) zeigte, dass die Gestalten orthorhombisch aufzufassen wären. Er ist weiss, grau, gelblich, bräunlich oder grünlich gefärbt, perlmutterartig glänzend auf den vollkommenen Spaltungsflächen, während er auf den Bruchflächen den Krystall- und Absonderungsflächen wachsartigen Glasglanz hat, ist mehr oder weniger durchscheinend, spröde, hat weisslichen Strich, die Härte = 6,0 bis 6,5 und das specif. Gewicht = 3,25 bis 3,36. Vor dem Löthrohre schwillt er an, entwickelt Gasblasen, die in stärkerem Feuer wieder verschwinden, und schmilzt an den äussersten Kanten zu einem gelblichen klaren Glase, während die aufgeschwollene Masse sehr schwer schmelzbar ist. In der Glühhitze erleidet er nach C. Rammelsberg [2]) einen Gewichtsverlust von 2 bis 4 Procent, der um so geringer ist, je durchscheinender und härter die Varietät ist. Dieser Gewichtsverlust besteht in Wasser, welches wie bei den Epidoten als unwesentlich betrachtet wird und zum Theil von beginnender Umänderung, zum Theil von Beimengungen herrührt. Das geglühte Mineral erscheint undurchsichtig, bräunlich, von Rissen durchzogen, aber weder gesintert noch geschmolzen. Von Säuren wird er schwer angegriffen, bildet aber nach dem Glühen mit Salzsäure sehr leicht eine Kieselgallerte. *K.*

Zomidin (von ζωμός, Dimin. ζωμίδιον Fleischbrühe) nannte Berzelius den in Alkohol nicht löslichen Theil des wässerigen Fleischextracts, während der in Alkohol lösliche Theil etwa $^4/_5$ des Extracts als Osmazon bezeichnet ward (s. d. Art. Bd. V, S. 759 und Fleischbrühe Bd. III, S. 157.

Zoochemie, Thierchemie, jener Zweig der angewandten Chemie, welcher sich die Ermittelung der chemischen Substrate des Thierkörpers und ihrer Umsetzungen im Organismus zur Aufgabe setzt. Das Zeitalter der medicinischen Chemie (vom ersten Viertel des 16. bis zur Mitte des 17. Jahrhunderts) ist bekanntlich durch die vorherrschende Tendenz charakterisirt, die Chemie mit der Medicin zu verschmelzen und die medicinischen Erscheinungen auf chemische Grundsätze zurückzuführen. In diesem Zeitalter zeigen sich daher auch die ersten bemerkenswerthen Anfänge einer Zoochemie. Obgleich es sich hier noch hauptsächlich um Ansichten und Meinungen handelt, die der experimentellen Grundlage häufig entbehren, so sind dieselben doch besonders deshalb bemerkenswerth, weil sie den Thierkörper als ein Object chemischer Forschung anerkennen. So behauptete schon Paracelsus, dass der Lebensprocess hauptsächlich als ein chemischer zu betrachten sei, und dass die Bestandtheile des Organismus Elemente im chemischen Sinne seien. Seine Nachfolger van Helmont und de la Boë Sylvius fassen dann die Begriffe schon schärfer und stellen auf Grund ihrer Untersuchungen die Theorie auf, dass in der chemischen Wirksamkeit (namentlich der sauren oder alkalischen Beschaffenheit) gewisser Bestandtheile des Organismus die Ursachen der Functionen desselben liegen, dass der durch Ueberfluss oder Mangel eines dieser Bestandtheile abgeänderte chemische Process die Krank-

[1]) Annal. des min. T. XVI, p. 219. — [2]) Dessen Handb. d. Mineralchem. S. 750.

heiten erzeuge, und dass endlich das Aufheben dieses Ueberflusses oder Mangels sie heile.

Paracelsus scheint Versuche über Schweiss und Harnsteine angestellt zu haben, kannte die Thatsache, dass sich beim Stehen des Harns Sedimente bilden, und den Einfluss der Nahrungsmittel auf die Beschaffenheit dieses Excretes. — Van Helmont erkannte das bei dem Aufstossen aus dem Magen entweichende Gas als Kohlensäure und lenkte die Aufmerksamkeit auf die Eigenschaften der thierischen Flüssigkeiten, namentlich ihre Reaction; er kannte die Thatsache der sauren Reaction des Magensaftes, und wusste, dass sich die Magensäure in gewissen Krankheiten vermehre, er spricht endlich von der Alkalinität der Galle und von den Harnsteinen. — De la Boë Sylvius zog die Verdauung in den Kreis seiner Untersuchungen und sprach sich dahin aus, dass sie als ein chemischer Vorgang aufzufassen sei. Er nimmt bereits ein Speichelferment an, welches nach ihm eine wichtige Rolle bei der Verdauung spielt, und erörtert den Einfluss des Pankreassaftes und der Galle auf diesen Process. Er verglich endlich schon den Athmungs- mit dem Verbrennungsprocess. Willis beschäftigte sich mit den Salzen des Urins, freilich ohne besonderen Erfolg, und wollte aus Harn Weingeist dargestellt haben (aus Diabetesharn?).

Das Zeitalter der phlogistischen Chemie, einen entschiedenen Fortschritt in der Entwickelung der Chemie bezeichnend (von etwa der Mitte des 17. bis zum letzten Viertel des 18. Jahrhunderts), war in naturgemässer Reaction gegen das übergreifende Gebahren der Iatrochemiker und ihr Bestreben, den Organismus als eine Retorte aufzufassen, und die Medicin in der Chemie aufgehen zu lassen. Es darf daher auch nicht Wunder nehmen, dass wir namentlich im Beginne dieser Periode nur wenig Leistungen auf dem Gebiete der Zoochemie begegnen. Die Thätigkeit der Geister war damals anderen Gebieten so namentlich dem Verbrennungsprocesse zugewandt. Erst gegen Ende des Zeitalters der phlogistischen Theorie begegnen wir wieder chemischen Untersuchungen thierischer Objecte in grösserer Zahl, welche Zeugniss dafür ablegen, dass mit den in dasselbe Zeitalter fallenden grossen Fortschritten in der Medicin sich auch die Ueberzeugung Bahn brach, dass die Chemie in vielen Fällen über thierische Functionen und über die Natur von Krankheiten Aufschlüsse zu geben fähig sei. Unter den Chemikern dieses Zeitalters, die sich um das Studium der chemischen Substrate des Thierkörpers verdient machten, nennen wir folgende: Boyle, Kunkel, Homberg, Barbatus, Jacques le Mort, Papin, Bohn, Hellot, Vieussens und vor Allem Scheele. —

Boyle, der auch hier wie überhaupt in der Chemie, durch die Schärfe seiner Beobachtungsgabe und die Klarheit und Nüchternheit des Geistes den meisten seiner Zeitgenossen weit überlegen war, untersuchte der Erste genauer die Wirkungen der Wärme, der Säuren und der Alkalien auf Eiweiss, Blut und Milch, während schon früher Barbatus die Thatsache ermittelt hatte, dass das Blut durch Erwärmen gerinnt. Kunkel lehrte eine zweckmässigere Darstellung des Phosphors aus dem Harn, Homberg bestimmte bereits annähernd den Wassergehalt des Blutes, und isolirte daraus *Spiritus sanguinis*, *Alcali volatile* und eine Säure. In derselben Richtung untersuchte Vieussens das Blut und kam zu ähnlichen Resultaten; auch andere thierische Flüssigkeiten untersuchte er, was damals soviel hiess, als sie destilliren. In demselben Zeitalter

erschien die Arbeit von **Papin**, in welcher er das Erhitzen mit überhitzten Wasserdämpfen in dem nach ihm benannten Topf als Mittel der Analyse empfahl. Er erhielt auf diesem Wege aus den Knochen Leim, Knochenerde, empyreumatisches Oel, kohlensaures Ammoniak und *Esprit volatil*. Le Mort studirte das mikrokosmische Salz (phosphorsaures Natron-Ammoniak) im Harn; Bohn fand Kochsalz oder ein diesem ähnliches Salz in selbem, und Hellot veröffentlichte Beobachtungen über die Analyse des Harns. Den Zeitabschnitt des phlogistischen Systems schliesst für unsere Doctrin würdig ab Scheele, dem wir die Entdeckung der Harnsäure und Milchsäure verdanken.

Mit dem Eintritt des Zeitalters der quantitativen Untersuchungen tritt naturgemäss auch das Studium und die Entwickelung der Zoochemie in eine neue Phase. Immer zahlreicher werden die Kräfte, immer präciser und wichtiger die erlangten Resultate, obgleich, wenn wir von der Elementaranalyse, als einer chemischen Operation, welche für die organische Chemie überhaupt von ausserordentlicher Bedeutung geworden, absehen, für die Zoochemie das fragliche Zeitalter immer noch als das der qualitativen Untersuchungen richtiger bezeichnet werden dürfte. Im Beginne dieser Periode machen sich namentlich Cadet d. Aelt. und Rouelle d. J. in Frankreich bemerklich: Ersterer durch seine Untersuchungen über die Galle, die er zuerst mit einer Harzseife verglich, deren Basis dieselbe wie jene des Kochsalzes sei, Letzterer durch wesentliche Verbesserung der Extractionsmethoden (Anwendung verschiedener Lösungsmittel vorzüglich auch des Alkohols) und seine Analysen der Milch, des Blutes, des Harns. Rouelle hatte schon den unreinen Harnstoff unter den Händen, stellte aus der Milch Extractivstoffe, Chlorkalium und Milchzucker dar, und wies Chlornatrium und kohlensaures Natron im Blute nach. Wenngleich Lavoisier eigentliche zoochemische Arbeiten nicht ausführte, so müssen doch hier seine wichtigen physiologischen Untersuchungen über die Respiration und die thierische Wärme Erwähnung finden. Eine ganz besondere Förderung aber erwuchs der Zoochemie im letzten Drittel des vorigen und im ersten des laufenden Jahrhunderts aus den zum Theil gemeinschaftlich ausgeführten zahlreichen Untersuchungen von Fourcroy und Vauquelin; wir heben aus ihren Resultaten hervor: die Reindarstellung des Harnstoffs, die Gerinnbarkeit und das nähere Studium überhaupt der Albuminate, die Ermittelung ihres Stickstoffgehaltes, die genauere Kenntniss der Harnsäure, ihrer Salze und der Harnsteine, die Entdeckung der Benzoësäure im Harn der Thiere. Sie haben ausserdem über Blut, Milch, Fette, Galle und Gehirn wichtige und an positiven Ergebnissen reiche Untersuchungen angestellt. In dieselbe Periode fallen die Arbeiten von Proust, der Harnstoff und phosphorsaures Natron aus dem Harn isolirte, im Käse das Käsoxyd (Leucin) und Kässäure (Milchsäure? Valeriansäure?) nachwies und mehrfache andere zoochemische Arbeiten ausführte. Auch Thénard hat sich um die Zoochemie Verdienste erworben und zwar ganz besonders durch seine ausführliche Untersuchung der Galle verschiedener Thierclassen, wodurch er die Aufmerksamkeit auf die Bestandtheile dieses Secretes lenkte, und mehrere davon genauer beschrieb oder entdeckte (Pikromel, Gallenharz). Von so bedeutendem Werthe aber auch immer die von den verschiedenen Chemikern des 18. Jahrhunderts ausgeführten zoochemischen Untersuchungen wenigstens zum Theil waren, so

fehlte ihnen doch aller innerer Zusammenhang und eine gemeinsame leitende Idee. Ihre Einwirkung auf die Physiologie war daher auch eine verhältnissmässig geringe. Berzelius war es vorbehalten, wie auf anderen Gebieten der Chemie so auch hier zu sichten, zu ordnen, zu revidiren und zusammenzufassen. Kaum ein Bestandtheil des Thierkörpers, welchen er nicht in seiner gründlichen Weise der chemischen Untersuchung unterwarf, und mehr Licht darüber verbreitete. Berzelius hat in der That durch zahlreiche zum Theil auch heute noch werthvolle Untersuchungen, die er in verschiedenen Zeitschriften und dann in seiner Thierchemie, lange das beste und vollständigste Handbuch der Doctrin, niederlegte, die Bahn zu einer eigentlichen Zoochemie gebrochen. Epochemachend war Ende des ersten Drittels des laufenden Jahrhunderts die gemeinschaftliche Untersuchung von Tiedemann und L. Gmelin über die Verdauung; L. Gmelin führte im Laufe derselben eine sehr vollständige Analyse der Ochsengalle und die Analyse anderer Verdauungssäfte aus. Erwähnt mögen endlich noch werden aus diesem Zeitabschnitte die zahlreichen zoochemischen Analysen Braconnot's. Eine neue Epoche bereitete sich für die Zoochemie vor, als Justus Liebig sich dieser Doctrin zuwendete; von ihm und seiner Schule sind nicht nur zahlreiche und höchst wichtige Entdeckungen auf dem Gebiete der Zoochemie ausgegangen, sondern er hat dieselben, sowie überhaupt das vorhandene Material durch das geistige Band genialer Anschauungen zu verknüpfen und für die eigentlichen Zwecke der physiologischen Chemie zu verwerthen verstanden. Kein Chemiker hat auf diesem Gebiete auch nur entfernt in gleichem Grade anregend gewirkt, und selbst da, wo seine Ansichten auf Widerstand stiessen, haben sie gleich einem Ferment die Bewegung der Geister wachgerufen, und nach allen Seiten reiche Früchte getragen. Die von ihm ausgeführten und durch ihn veranlassten Untersuchungen hier besonders alle aufzuführen, scheint uns kaum nöthig zu sein. Wir erinnern daher nur an seine gemeinschaftlich mit Wöhler ausgeführte Arbeit über die Harnsäure, an die Untersuchungen über den Harn und die Flüssigkeiten des Fleisches, an die nach ihm benannte Methode der quantitativen Bestimmung des Harnstoffs im Harn, an die in seinem Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von Theyer und Schlosser, Demarçay und Strecker über die Galle, an die Entdeckung des Tyrosins, die Arbeit Guckelberger's über die Oxydation der Albuminate, endlich an die zahlreichen von ihm und seinen Schülern namentlich Scherer ausgeführten Elementaranalysen der Albuminate, der Horngebilde des Blutes, Fleisches und anderer thierischer Substanzen. Seine Ideen über Ernährung, Fettbildung und den Respirationsprocess hat Liebig in seinem berühmten Werke: „die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie", niedergelegt, seiner Zeit das Ziel zahlreicher Angriffe der aus ihrer Ruhe aufgeschreckten Aerzte, aber zugleich die Quelle, aus der namentlich die jüngere Generation geistige Anregung in Fülle schöpfte, und die den Forschungstrieb in empfänglichen Gemüthern wachrief. Neben Liebig muss auch hier Wöhler genannt werden, dem wir die folgenreiche und für die vitalistische Anschauung verhängnissvolle Entdeckung der künstlichen Darstellung des Harnstoffs verdanken. Nennen wir nun noch die Namen Dumas und Lecanu, die Frankreich angehören, und die deutschen Fr. Simon und Lehmann, endlich Mulder den Urheber

der längst wieder aufgegebenen Proteïntheorie, zahlreicher Elementaranalysen thierischer Substanzen, so sind wir so nahe an die Gegenwart herangetreten, dass nach historischen Grundsätzen ein Abschluss dieser Skizze geboten erscheint.

Die Zoochemie ist nur ein Theil der Chemie überhaupt, und kann daher eine gesonderte theoretische Bedeutung nicht beanspruchen. Desto vorwiegender ist ihre praktische Bedeutung und zwar als Hülfswissenschaft der Physiologie und Pathologie. Wenn man die chemischen Processe des Thierorganismus beurtheilen will, muss man seine chemischen Substrate kennen d. h. diejenigen chemischen Verbindungen, die Bestandtheile desselben sind. Man muss nicht nur wissen, wo sie vorkommen, sondern auch welche Verwandlungen sie im Organismus erleiden. Indem wir aber diese Kenntnisse zur Erklärung gewisser Lebensvorgänge verwerthen, wird die Zoochemie zur physiologischen Chemie. Ebenso wenig wie man einen Begriff von einem Hause erhält, wenn man die einzelnen Bestandtheile kennt, ebenso wenig erhält man einen Einblick in den wundervollen thierischen Organismus durch die blosse Kenntniss der Elemente und chemischen Verbindungen, aus welchen er zusammengesetzt ist. Man muss auch ihre Vertheilung auf die einzelnen Organe des Thierleibes, man muss die chemische Zusammensetzung und das chemische Verhalten der thierischen Säfte, Gewebe und Organe kennen. Erst mit diesem Rüstzeug kann man es wagen, der eigentlichen Aufgabe der physiologischen Chemie, der Erklärung der im Thierkörper während des Lebens vor sich gehenden chemischen Processe näher zu treten und ihre Lösung zu versuchen.

Die Zoochemie umfasst daher die Lehre von den chemischen Substraten des Thierkörpers, von ihrem Vorkommen, ihrer Abstammung, den Verwandlungen, welche sie im Organismus erleiden, ihrem Austritte aus demselben und ihrer physiologischen Bedeutung, sodann aber auch die Lehre von der chemischen Zusammensetzung und dem allgemeinen chemischen Verhalten der thierischen Säfte, Gewebe und Organe: Phlegmatochemie, Histochemie, Organochemie.

Daraus ergiebt sich das Material für die Ermittelung der Gesetze, nach welchen die auf Mischungsänderungen beruhenden thierischen Functionen und Lebensvorgänge erfolgen: die zoochemischen Processe, und daraus ergiebt sich endlich auch das unterscheidende Merkmal zwischen Zoochemie und physiologischer Chemie: Die Zoochemie ist wirkliche Chemie vom Standpunkte der Mittel und der Zielpunkte betrachtet; die physiologische Chemie aber führt ihren Namen gewissermaassen mit Unrecht; sie würde richtiger chemische Physiologie genannt werden. Denn diese Doctrin ist nur ihren Mitteln nach Chemie, ihrem Zwecke nach aber Physiologie. Ihre Resultate haben für den Chemiker kein Interesse, sie liegen nicht im Bereiche seiner Ziele.

Wenn wir die chemischen Bestandtheile des Thierkörpers nach ihrer allerdings nur theilweise gekannten Stellung im Stoffwechsel betrachten, so kann man sie zunächst in drei Hauptgruppen bringen: Die erste Gruppe umfasst diejenigen Bestandtheile des Thierkörpers, die als solche fertig gebildet von aussen aufgenommen werden, und die mit wenigen Ausnahmen auch als solche wieder ausgeschieden werden. Es gehören hieher zum grössten Theil die anorganischen Bestandtheile des Thierorganismus. — Die zweite Gruppe begreift diejenigen Stoffe in sich, die, wenn auch dem Organismus zum Theil schon

fertig gebildet zugeführt, um zu Theilen des Organismus zu werden einer vorgängigen Assimilation bestehend in molecularen Umlagerungen oder wenig tiefgreifenden chemischen Metamorphosen bedürfen, und die als solche im normalen Zustande des Organismus nur in seltenen Ausnahmefällen aus dem Körper ausgeschieden werden: Gewebsbildner. — Die dritte Gruppe endlich umfasst diejenigen Stoffe, deren Bildung im Organismus selbst erfolgt und zwar durch Desassimilation d. h. durch secretbildende Processe, oder den Zerfall der Gewebe und Organe: Producte der regressiven Stoffmetamorphose im engeren und weiteren Sinne. Sie werden aus dem Organismus als solche, oder nachdem sie zu den Endproducten verbrannt sind, ausgeschieden.

Die anorganischen Stoffe werden dem Thierkörper grösstentheils bereits fertig gebildet in der Nahrung zugeführt, und verlassen ihn meist auch in derselben Form in der sie ihn betreten. Die bemerkenswertheste Ausnahme hiervon machen die zum grössten Theil erst im Organismus gebildete Kohlensäure, das von der Oxydation des Wasserstoffs der organischen Bestandtheile stammende Wasser und die Schwefelsäure der hauptsächlich durch den Harn ausgeschiedenen schwefelsauren Salze, die zum Theil von dem Schwefel der Albuminate stammt. Die anorganischen Stoffe finden sich im Allgemeinen in allen thierischen Flüssigkeiten und Geweben, doch mit Ausnahme der Knochen und Zähne in vorwiegender Menge in ersteren. Einige kommen in allen Geweben und thierischen Flüssigkeiten vor wie z. B. Wasser und Kochsalz, während andere z. B. die Respirationsgase auf gewisse Organe beschränkt sind. Das Gesammtgewicht der anorganischen Körperbestandtheile, das Wasser natürlich dazu gerechnet, überwiegt jenes der organischen Stoffe.

Die anorganischen Bestandtheile thierischer Organismen sind folgende: I. Wasser. II. Gase, und zwar: Sauerstoffgas, Wasserstoffgas, Stickstoffgas, Kohlensäuregas, Sumpfgas, Schwefelwasserstoffgas. III. Salze, und zwar: Chlornatrium, Chlorkalium, Chlorammonium, Fluorcalcium, kohlensaures Natron, kohlensaures Kali, kohlensaures Ammoniak, kohlensaurer Kalk, kohlensaure Magnesia, phosphorsaures Natron, phosphorsaures Kali, phosphorsaurer Kalk, phosphorsaure Magnesia, phosphorsaure Ammoniak-Magnesia, phosphorsaures Natron-Ammoniak, schwefelsaure Alkalien, schwefelsaurer Kalk. — IV. Freie Säuren: Chlorwasserstoffsäure (Magensaft), Schwefelsäure (Speicheldrüsensecret von Dolium Galea), Kieselsäure. — V. Endlich Metalle, deren Verbindungsform nicht mit Sicherheit ermittelt ist: Eisen, Mangan, Kupfer, Blei. Von allen diesen Stoffen sind einige, wie Sumpfgas, Schwefelwasserstoffgas, kohlensaures Ammoniak, Kupfer und Blei als mehr zufällige oder auch wohl pathologische Bestandtheile zu betrachten. Die Salze sind zum grossen Theil in Lösung, andere dagegen sind in fester Form abgelagert, und einzelne kommen auch wohl krystallisirt vor.

Auch die gasförmigen Stoffe sind unter gewissen Umständen in Flüssigkeiten des Thierkörpers gelöst. Aber kein anorganischer Bestandtheil des Thierorganismus ist während der ganzen Lebensdauer in fester Form sei es amorph oder krystallisirt abgelagert; es ist vielmehr ein allgemeines Gesetz, dass die anorganischen Bestandtheile des

Thierkörpers einem beständigen Wechsel des Aggregatzustandes unterworfen sind; denn die in Lösung aufgenommenen werden erst im Organismus als Bestandtheile von Geweben fest abgelagert, müssen aber bei dem Zerfall der letzteren, um den Körper verlassen zu können, wieder flüssig werden. Das allgemeine Auflösungsmittel für alle diese Stoffe ist das Wasser, allein diese Auflösung wird in vielen Fällen durch die Gegenwart anderer aufgelöster Stoffe bedingt, so dass im Körper Stoffe aufgelöst vorkommen, die ausserhalb des Organismus sich in reinem Wasser nicht auflösen. Die Alkalien, die Chlormetalle, die kohlensauren Alkalien und freie Kohlensäure spielen in dieser Beziehung eine sehr bedeutsame Rolle.

Zu den Gewebsbildnern oder histogenen Bestandtheilen zählt man: 1) die Albuminate: Albumin, Paralbumin, Metalbumin, Fibrin, Syntonin, Parasyntonin, Caseïn, Globulin, Hämatokrystallin. Die Albuminate fehlen keinem thierischen Organismus, und stellen die Hauptbestandtheile des Blutes, aller eigentlichen Ernährungsflüssigkeiten (Chylus, Lymphe, Milch, parenchymatöse Säfte) des Fleisches und gewisser Gewebe dar. Sie fehlen auch in keiner Periode des Lebens und finden sich schon im embryonalen Organismus. Die höhere Stufe der Organisation, auf welcher der Körper des Menschen und der höheren Thiere steht, wird durch den Reichthum der Formbestandtheile an Albuminaten bezeichnet. Während bei den Pflanzen die Wände der Zellen und Röhren überwiegend aus der stickstofffreien Cellulose bestehen, werden im Thierkörper dieselben vorzugsweise von Albuminaten und ihren Derivaten gebildet. Die Albuminate finden sich im Organismus zum Theil gelöst, zum Theil in festweicher Form organisirt, zum Theil endlich amorph und aufgeschwemmt vor. Ihre Lösung ist durch das Wasser, gleichzeitig aber auch durch die Gegenwart gewisser Salze bedingt. 2) die Albuminoide oder nächsten Derivate der Albuminate: Pyin, Mucin, Spermatin, Keratin, Fibroin, Spongin, Substanz des elastischen Gewebes, Collagen, Chondrigen, Ichthin, Ichthidin, Ptyalin, Pepsin. Die meisten der hierher gehörigen Stoffe sind organisirt und integrirende Bestandtheile von Geweben (Epithelial- und Horngewebe, Knorpelzellen, Bindegewebe, Sehnen, elastisches Gewebe u. s. w.) einige kommen aber auch in Lösung vor, und einzelne scheinen der Krystallisation fähig zu sein (Ichthin). Einige davon endlich sind sehr wichtige thierische Fermente (Ptyalin, Pepsin). — 3) Fette. Dieselben finden sich in allen Geweben und Organen und in allen Flüssigkeiten des Thierkörpers, vielleicht mit alleiniger Ausnahme des normalen Harns. An einzelnen Stellen des Körpers sind die Fette in grösserer Menge angehäuft, und ebenso sind auch gewisse Flüssigkeiten wie z. B. die Milch durch Fettreichthum ausgezeichnet. Das Fett findet sich in Zellen eingeschlossen, in dem Fettgewebe der Histologen, auch in der Milch sind die Fettkügelchen von Membranen umschlossen; oder in Gestalt freier Fetttropfen suspendirt, so im Chylus, in der Lymphe, im Blute. Gelöst kann das Fett, sofern es nicht verseift ist, nur zum geringsten Theile vorkommen, da ja Fette in Wasser und wässerigen Flüssigkeiten nicht löslich sind. Ein kleiner Theil aber kann durch die vorhandenen Seifen gelöst sein. In der That kommen neben Glyceriden im Organismus auch Seifen vor: palmitinsaure, stearinsaure und ölsaure Alkalien, sowie freie Fettsäuren. 4) Gewisse einzeln stehende Stoffe: Häma-

tin, Cerebrin, Chitin, Cellulose und wahrscheinlich ist auch Glykogen hierher zu zählen. Hämatin ist der färbende Bestandtheil der Blutkörperchen, Cerebrin der Hauptbestandtheil der Gehirnsubstanz, Chitin das Material der Körperdecken der Gliederthiere und der Auskleidungen der offenen Körperhöhlen der Arthropoden, Cellulose als Bestandtheil des Mantels der *Phallusia mamillaris*, der knorpeligen Hülle der einfachen Ascidien, des lederartigen Mantels der Cynthien und des äusseren Rohres der Salpen nachgewiesen. Glykogen endlich stellen wir hierher, da es nach den neuesten Untersuchungen in allen embryonalen Geweben vorkommt. Ueber die Zustände dieser Stoffe im Organismus ist wenig bekannt.

Zu den im Organismus selbst durch Desassimilation erzeugten Verbindungen zählen wir a) Producte secretbildender Processe und intermediärer Spaltungen, b) Producte der eigentlich regressiven Stoffmetamorphose. Zu ersteren gehören: die Gallensäuren und ihre Spaltungsproducte: glykocholsaures und taurocholsaures Natron, Taurin, Glycin, Cholsäure, Dyslysin, Hyoglykocholsäure und Hyotaurocholsäure, Chenotaurocholsäure, Choloïdinsäure, die Gallenfarbstoffe, das Hämatoïdin, Melanin, Cholesterin, die Wachsarten, die Zuckerarten: Traubenzucker, Milchzucker, Inosit, Scyllit und das Dextrin. Das Vorkommen dieser Verbindungen kann bei den einzelnen Stoffen nachgesehen werden. Zu den Producten der regressiven Stoffmetamorphose gehören: Leucin, Tyrosin, Kreatin, Kreatinin, Allantoïn, Cystin, Guanin, Sarkin (Hypoxanthin), Xanthin, Harnstoff, Hippursäure, Harnsäure, Kynurensäure, Inosinsäure, Harnfarbstoffe, Excretin, Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Benzoësäure, Milchsäure, Bernsteinsäure und Oxalsäure. — Alcapton, Amyloïde Substanz, Zoamylin, Chlorhodinsäure, Damalursäure, Damolsäure und Taurylsäure, Erythrogen, Excretolinsäure, Glycerinphosphorsäure, Kyesteïn, Lecithin, Myelin, Oleophosphorsäure, Pyocyanin und Serotin sind Stoffe, deren Präexistenz im Organismus zweifelhaft ist, oder die nur sehr unvollkommen studirt, oder auch wohl als Gemenge erkannt sind. Bei weitem die meisten der der regressiven Stoffmetamorphose angehörigen Stoffe kommen im Organismus in Lösung vor, die Säuren meist an Basen gebunden. Eine Ausnahme machen nur einige schwer lösliche Spaltungsproducte der Gallensäuren, die Wachsarten und zum Theil das Cholesterin.

Die Chemie der thierischen Säfte, Gewebe und Organe umfasst die Chemie der thierischen Flüssigkeiten: des Blutes, der Lymphe und des Chylus, der serösen Transsudate (Cerebrospinalflüssigkeit, Pericardialflüssigeit, Synovia, Amniosflüssigkeit, Humor aqueus, Thränen, hydropische Flüssigkeiten, Eiter), der Milch, des thierischen Samens, des Schleimes, Speichels, des Magensaftes, der Galle, des Bauchspeichels, des Darmsaftes, Darminhaltes und der Excremente, der Hautdrüsensecrete (Schweiss, Secret der Talgdrüsen) und des Harns; ferner der thierischen Gewebe und Organe: des Knochen- und Zahngewebes, des Knorpel- des Binde- und elastischen Gewebes, des Horngewebes, Muskelgewebes, Gehirns und Nervengewebes, der drüsigen Organe (Leber, Milz, Pancreas, Nieren, Lungen, Thymusdrüse, Thyreoidea und Speicheldrüsen), — des Eies.

Die thierischen Functionen, die auf mehr oder weniger chemischen Processen beruhen, sind: die Respiration, die thierische Wärme, die Ernährung, letztere die Lehre von den Nahrungsmitteln, ihrem chemischen Bestande und ihrem Nährwerthe, die Verdauung und Assimilation, und die Bilanz der Ausgaben und Einnahmen der thierischen Oekonomie umfassend.

Sofern die Zoochemie nur den menschlichen Organismus berücksichtigt, wird sie zur Anthropochemie, dehnt sie aber ihre Betrachtungen auf alle Thierclassen aus, so wird sie zur vergleichenden Thierchemie. Beide Doctrinen stehen in demselben Verhältnisse wie die menschliche und die vergleichende Anatomie. *G.-B.*

Zoogen (von ζῶον Thier, und γεννάω ich erzeuge) nannte Gimbernat den Stickstoff als einen wesentlichen Bestandtheil des Thierkörpers. Er nannte dann aber auch eine stickstoffhaltende Substanz aus Mineralwasser Zoogen, welche Substanz wohl derselbe Körper ist, der auch Baregin genannt ist (vergl. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 644).

Zoomelanin nennt Bogdanow[1]) den schwarzen Farbstoff der Vogelfedern, wahrscheinlich identisch mit dem Melanin der Choroidea, wenig löslich in Wasser, mehr in Kali oder Ammoniak.

Zoonische Säure, thierische Säure nannte Berthollet die durch trockene Destillation thierischer Substanzen erhaltene unreine Essigsäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 881.

Zoostearinsäure nannte Landerer[2]) ein aus fossilen (?) Säugethierknochen erhaltene Fettsäure, welche aus alkoholischer Lösung in Blättchen krystallisirt.

Zootische Säure, syn. **Cyanwasserstoffsäure** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 314).

Zootinsalz, syn. **Natronsalpeter** s. unter Salpetersaure Salze Bd. VII, S. 162.

Zooxanthin nennt Bogdanow[3]) den Farbstoff aus den rothen Federn von *Calurus auriceps*, der sich durch wiederholte Behandlung mit heissem Alkohol vollständig entziehen lässt; beim Verdampfen der Lösung bei 60° bis 70° C. bleibt ein dunkelrothes Pulver, welches mit Wasser ausgewaschen das am Licht leicht veränderliche Zooxanthin hinterlässt.

Die hellrothen Fäden von *Calinga coerulea* sollen einen ähnlichen Farbestoff geben. *Fe.*

Zorgit, syn. **Selenkupferblei.**

Zostera. Die an fast allen Seeküsten wachsende vielfach verwendete *Zostera marina*, zu den Najadeen gehörend, hinterlässt 23,3 Proc. Asche; diese enthält in 100 Thln.: 3,91 schwefelsaures Kali, 4,4 Chlorkalium, 0,86 Jodkalium, 21,2 Chlornatrium, 21,2 Kalk, 5,6 kohlensauren Kalk, 2,1 schwefelsauren Kalk, 9,8 phosphorsauren Kalk, 1,6 Magnesia, 25,1 Kieselsäure, 0,27 Thonerde, 1,9 Eisenoxyd, Spuren Brommetall (Baudrimont[4]). *Fe.*

[1]) Compt. rend. T. XLVI, p. 780. — [2]) Buchner's Repert. Bd. LXI, S. 90. [3]) Compt. rend. T. XLV, p. 688. — [4]) Journ. de pharm. [3.] T. XLII, p. 388.

Zucker. Gewöhnlicher Zucker, Rohrzucker, Krystallisirbarer Zucker; Sacharose von Berthelot, *Sacharum*.

Der gewöhnlich als Kandiszucker oder Hutzucker verwendete Körper, zu den sogenannten Kohlehydraten gehörig. Formel: $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder richtiger vielleicht $C_{24}H_{22}O_{22}$. Dieser Körper findet sich sehr allgemein verbreitet im Pflanzenreich; besonders reichlich im Saft des Zuckerrohres *Sacharum officinarum* oder *Arundo sacharifera*, dann einiger Varietäten der Runkelrüben; im Stengel des Mais findet sich am meisten Zucker vor dem Blühen, oder zur Zeit der Reife wenn beim Blühen die weiblichen Blüthen entfernt wurden; auch der Saft vom Stamm der *Juglans alba*, von *Tilia Europaea*, der Saft verschiedener Betula- und Acer-Arten, namentlich von *Ac. sacharinum* (Zuckerahorn) enthält im Frühjahr Rohrzucker (s. Ahornzucker). Er findet sich ferner in den Wurzeln von *Angelica archangelica* L., von *Chaerophyllum bulbosum*, *Cichorium Intybus*, *Daucus Carota*, *Helianthus tuberosus*, in den Bataten (von *Convolvulus Batatas*) u. a. m.; dann in vielen Früchten: Orangen, Citronen, Bananen, den bitteren und süssen Mandeln, Wallnüssen und Haselnüssen, dem Johannisbrod (von *Siliqua dulcis*) und vielen anderen. Rohrzucker findet sich ferner in dem Nectar der Blüthen und scheidet sich hieraus zuweilen in Krystallen ab, so findet er sich in den Blüthen von *Rhododendron ponticum*, von Cactus-Arten u. a. m. Der Zucker findet sich in den einzelnen Pflanzentheilen nur zu gewissen Zeiten in reichlichster Menge so im Mais (s. oben), in den Runkelrüben (s. d. Art. Zuckerfabrikation), in den Stengeln von Sorghum, die bei völliger Reife nur Rohrzucker enthalten (Gössmann. Leplay), während sie im unreifen Zustande auch Fruchtzucker oder diesen allein enthalten. Nach Buignet[1]) enthalten viele der säuerlichen Früchte (Ananas, Erdbeeren, verschiedene Aepfel, Orangen, Mirabellen u. a.) Rohrzucker zum Theil vorherrschend. Manche Pflanzensäfte enthalten zugleich Invertzucker, so die Mannaarten und andere Substanzen. Buignet nimmt an, dass ursprünglich vielleicht aller Zucker als Rohrzucker vorhanden war, der sich beim Reifen theilweise in Fruchtzucker umsetzt; die Orangen enthalten nach Berthelot und Buignet im unreifen Zustande Fruchtzucker und Rohrzucker, beim Reifen nimmt besonders die Menge des letzteren zu, während die Menge des ersteren sich wenig ändert. Nach Buignet bildet sich der Zucker beim Reifen der Früchte nicht aus Stärkmehl, sondern aus einem eigenthümlichen herben wie es scheint den Gerbsäuren nahestehenden Stoff. Der Rohrzucker geht in den Früchten nur durch Einwirkung eines stickstoffhaltenden Ferments (Glucose-Ferment) in umgewandelten Zucker über; denn die organischen Säuren wirken nach Buignet in der Verdünnung wie sie in den Fruchtsäften enthalten sind auf den Rohrzucker nicht verändernd ein.

Als thierisches Product findet sich Rohrzucker nur selten, doch findet er sich im frischen Bienenhonig neben Glucose; er verwandelt sich aber beim Aufbewahren des Honigs in Rechtstraubenzucker, der sich körnigkrystallinisch absetzt und Linkstraubenzucker der flüssig und gelöst bleibt (Soubeiran. Dubrunfaut. Vergl. auch unter Traubenzucker Bd. VIII, S. 996 u. 1016). Der Honig einer unter den Wendekreisen

[1]) Buignet, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXI, p. 233; Compt. rend. T. LI, p. 854; Berthelot et Buignet, Compt. rend. T. LI, p. 1094; Chem. Centralbl. 1861, S. 223.

in Amerika sehr verbreiteten Wespe *Polybia apicipennis* scheidet grosse Rohrzuckerkrystalle ab (Karstens).

Der Rohrzucker ist seit den ältesten Zeiten in Indien und China bekannt; in Europa ward er seit Alexander's des Grossen Zeit bekannt. Der Anbau des Zuckerrohres kam von Egypten und Arabien (wo der Zucker zuerst krystallisirt dargestellt sein soll) nach Silicien und Portugal, und soll hier im 12. Jahrhundert in grosser Menge angebaut sein; im Anfang des 15. Jahrhunderts ward er nach Madeira und den Canarischen Inseln verpflanzt; nach der Entdeckung Amerikas ward er dann in Westindien später in Brasilien und den übrigen Theilen Amerikas angebaut.

Der Chemiker Marggraf fand 1747, dass die Runkelrüben und andere einheimischen Gewächse auch Rohrzucker enthielten; Achard versuchte 1786 zuerst den Zucker aus Rüben fabrikmässig zu gewinnen freilich im kleinen Maassstabe.

Auch der auf Java gewonnene Palmzucker (von *Saguerus Rumphii*) ist Rohrzucker.

Liebig gab zuerst die richtige Formel des Zuckers $C_{12}H_{11}O_{11}$ oder $C_{24}H_{22}O_{22}$ an; vor ihm wurden verschiedene Formeln angenommen $C_{24}H_{23}O_{22}$ (Berzelius), $C_8H_8O_8$ (Prout), $C_6H_6O_6$ (Döbereiner), $C_5H_5O_5$ (Dumas und Boullay).

Der Rohrzucker wird im Grossen hauptsächlich aus dem Zuckerrohr (indischer Zucker) und aus Runkelrüben (Rübenzucker, einheimischer Zucker) gewonnen, theils durch langsamere Krystallisation in grösseren Krystallen als Kandiszucker, theils durch rasche Krystallisation in kleinen krystallinischen zusammenhängenden Massen als Hutzucker, mehr oder weniger im unreinen Zustande wohl auch als Krystallmehl als Mehlzucker unrein auch als Rohzucker bezeichnet. Geringe Mengen Zucker werden in Ostindien, Ceylon, Java, Afrika u. s. w. aus dem Saft verschiedener Palmenarten gewonnen, der Cocospalme, Sagopalme, Palmyra- oder Bachpalme, der Zwergfächerpalme, der Dattelpalme u. a. m. Der Saft wird durch Einschnitte des Nachts in den oberen Theil des Stammes der Bäume gewonnen, er wird nach Zusatz von etwas Kalk zum Sieden erhitzt, und giebt dann eingedampft den Palmzucker. In Nordamerika bereiten die Colonisten durch Einsieden des Zuckerahornsaftes den meisten ziemlich unreinen Ahornzucker zum eigenen Gebrauch (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 383).

Um im Kleinen Zucker aus Pflanzenstoffen zu erhalten, werden sie bei nicht zu hoher Temperatur getrocknet, und dann mit 2 Thln. starkem Alkohol in gelinder Wärme ausgezogen; beim Verdampfen des Alkohols und längerem Stehen krystallisirt der Zucker.

Um aus Fruchtsäften, die zugleich Fruchtzucker enthalten, den Rohrzucker abzuscheiden, versetzt man den Fruchtsaft mit gleich viel Weingeist (um die Zersetzung des Zuckers zu verlangsamen), sättigt dann mit Kalk und filtrirt; beim Aufkochen des Filtrats scheidet sich Rohrzucker-Kalk (s. S. 1090) ab; der siedend heiss abfiltrirte und heiss ausgewaschene Niederschlag wird dann in Wasser vertheilt und durch Kohlensäure zerlegt. Die so erhaltene Flüssigkeit wird mit Thierkohle entfärbt, oder zuerst mit Bleiessig versetzt, um die Unreinigkeiten auszufällen, das Filtrat wird dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, und nach dem Befreien von Schwefelwasserstoff mit Weingeist bis zur Trü-

bung versetzt und endlich über Aetzkalk zum Krystallisiren verdampft (Buignet).

Der Zucker des Handels kommt zum Theil in farblosen grösseren mehr oder weniger regelmässigen Krystallen als weisser Kandiszucker vor, welche Krystalle zuweilen jedoch durch beigemengte Zersetzungsproducte gelb bis braun oder selbst schwarz gefärbt sind; der Hutzucker enthält nicht selten geringe Mengen Aschenbestandtheile (Kalk oder Gyps, zuweilen etwas phosphorsauren Kalk); durch Umkrystallisiren aus starkem Alkohol nöthigenfalls nach vorheriger Behandlung mit Thierkohle mit Bleiessig oder Thonerdehydrat wird er leicht rein erhalten.

Der reine Zucker bildet grosse farblose monoklinometrische Krystalle (Kandiszucker), gewöhnlich Combination einer rhombischen Säule mit abgestumpften scharfen Seitenkanten, gewöhnliche Combination $\infty P \, . \, 0P \, . \, \infty P\infty$, und $\infty P \, . \, 0P \, . \, \infty P\infty \, . + P\infty \, . \, [P\infty]$. Verhältniss der Achsen a : b : c : 0,7952 : 1 : 0,7. Meistens sind die Krystalle hemiëdrisch, und zeigen nur die Hälfte der Flächen des Prismas $[P\infty]$. Die Zuckerkrystalle sind hart und leuchten beim Reiben im Dunkeln besonders wenn etwas erwärmt; das specifische Gewicht ist nach Dubrunfaut 1,63, nach Joule und Playfair bei $4^0 = 1,59$ (cubische Ausdehnung nach ihnen von 0^0 bis 100^0 C. = 0,01116), nach Kopp ist das Pulver 1,61, die Krystalle 1,58 bei 13^0 C., nach Brix ist der reine Zucker 1,5578 bei 15^0C. Der Zucker löst sich in $^1/_3$ seines Gewichtes kalten Wassers, in der Siedhitze ist er in jedem Verhältniss Wasser löslich. Die concentrirte Zuckerlösung ist dickflüssig und bildet Zuckersyrup. Nach Michel und Kraft ist das specifische Gewicht einer gesättigten Zuckerlösung bei 15^0 C. = 1,34508; 1 Liter dieser Lösung enthält 910,819 Grm. Zucker und 434,763 Grm. Wasser. Payen giebt über das specifische Gewicht der wässerigen Lösung von Zucker und ihr Volumen nachstehende Tabelle:

Specifisches Gewicht.	Grade nach Baumé.	Auf 100 Grm. Zucker kommt Wasser.	100 Kilogr. Zucker geben Lösung in Liter.	100 Liter Lösung enthalten Zucker in Kilogramm.	Specifisches Gewicht.	Grade nach Baumé.	Auf 100 Grm. Zucker kommt Wasser.	100 Kilogr. Zucker geben Lösung in Liter.	100 Liter Lösung enthalten Zucker in Kilogramm.
1,345	37,0	60	111,5	89,68	1,147	16,0	250	305,0	32,7
1,322	33,75	60	121,0	82,64	1,111	12,5	350	405,0	24,6
1,297	32,0	70	131,0	76,35	1,089	10,1	450	505,0	19,8
1,281	30,50	80	145,5	71,17	1,074	8,5	550	605,0	16,5
1,266	29,0	90	150,0	66,66	1,063	7,5	650	705,0	14,2
1,257	27,25	100	159,0	62,88	1,055	6,5	750	805,0	12,4
1,222	25,0	120	180,0	55,55	1,045	5,0	945	1000	10,0
1,200	22,5	140	200,0	50,0	1,030	3,5	1145	1500	6,6
1,187	21,0	160	219,0	45,66	1,022	2,5	1945	2000	5,0
1,176	19,5	180	238,0	42,0	1,018	2,0	2445	2500	4,0
1,170	18,5	200	256,2	39,0	1,015	1,75	2945	3000	3,3

Eine besonders genaue und ausführliche Tabelle über das specifische Gewicht der Zuckerlösungen ist von Pohl berechnet (s. unter Sacharimetrie Bd. VII, S. 4 und 5).

Brix hat folgende Tabelle gegeben:

Grade nach Baumé.	Specifisches Gewicht.	Zucker in Gewichtsproc.	Grade nach Baumé.	Specifisches Gewicht.	Zucker in Gewichtsproc.	Grade nach Baumé.	Specifisches Gewicht.	Zucker in Gewichtsproc.
1	1,0070	1,80	16	1,1250	29,03	31	1,2743	57,34
2	1,0141	3,59	17	1,1339	30,87	32	1,2857	59,29
3	1,0213	5,39	18	1,1429	32,72	33	1,2973	61,25
4	1,0286	7,19	19	1,1520	34,58	34	1,3091	63,22
5	1,0360	9,00	20	1,1613	36,44	35	1,3211	65,20
6	1,0435	10,80	21	1,1707	38,30	36	1,3333	67,19
7	1,0511	12,61	22	1,1803	40,17	37	1,3458	69,19
8	1,0588	14,42	23	1,1901	42,05	38	1,3585	71,20
9	1,0677	16,23	24	1,2000	43,94	39	1,3714	73,23
10	1,0746	18,05	25	1,2101	45,83	40	1,3846	75,27
11	1,0827	19,87	26	1,2203	47,73	41	1,3981	77,32
12	1,0909	21,69	27	1,2308	49,63	42	1,4118	79,38
13	1,0992	23,52	28	1,2414	51,55	43	1,4267	81,45
14	1,1077	25,35	29	1,2522	53,47	44	1,4400	83,54
15	1,1163	27,19	30	1,2632	55,47.	45	1,4545	85,68

In neuester Zeit hat **Gerlach**[1]) eine Tabelle über die specifischen Gewichte einer Zuckerlösung gegeben; die 75procentige Lösung hat bei 17,5° C. ein specif. Gewicht = 1,3833. Er hat ferner das Volumen der Zuckerlösungen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt; nach ihm ist das Volumen von Zuckerlösungen, welche 10, 30, oder 50 Proc. Zucker enthalten, das Volumen bei 0° = 1,0 gesetzt, bei den (in der oberen Horizontalreihe stehenden) Temperaturen:

	10°	20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
10% Zucker	1,0012	1,0033	1,0064	1,0101	1,0145	1,0197	1,0255	1,0316	1,0379	1,0442
30% »	1,0021	1,0049	1,0084	1,0124	1,0170	1,0222	1,0277	1,0335	1,0395	[illegible]
50% »	1,0032	1,0069	1,0110	1,0156	1,0204	1,0253	1,0306	1,0360	1,0417	[illegible]

Gerlach hat Sacharometer angegeben nebst dazu gehörenden Procent-Thermometern, um die Concentration von Zuckerlösungen bei allen Temperaturen zwischen 0° und 100° C. bestimmen zu können.

Der Zucker löst sich schwieriger in Weingeist als in Wasser; er löst sich beim Sieden in 80 Thln. absolutem Alkohol oder in 4 Thln. Weingeist von 0,83 specif. Gewicht, beim Erkalten scheidet er sich aus ersterer Lösung fast vollständig, aus der zweiten grösstentheils wieder ab. In schwächerem Weingeist löst er sich um so reichlicher je schwächer dieser ist. Aether scheidet den Zucker aus der weingeistigen Lösung krystallinisch ab.

Die wässerige Zuckerlösung dreht den polarisirten Lichtstrahl nach Rechts; das moleculare Rotationsvermögen des Zuckers ist nach Biot $[\alpha]_g = 71{,}26$ oder $[\alpha]_r = 54{,}7$; nach **Dubrunfaut** bei ganz reinem Zucker $[\alpha]_g = 73{,}84$ [2]). **Arndtsen** hat gezeigt, dass das Rotationsvermögen constant und unabhängig von der Concentration ist.

1) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXXII, S. 31.

2) Nach der Polarisation berechnet sich die Menge Rohrzucker in Grm. in

Maumené und Béchamp hatten früher angegeben, dass das Rotationsvermögen der wässerigen Zuckerlösung beim Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur abnehme; Béchamp hat dann später gezeigt, dass die Veränderung der Rotationskraft immer bedingt sei durch Umsetzung des Zuckers, sei es durch Einwirkung mancher Salze und Säuren oder durch Schimmelbildung oder Gährung. Reine Zuckerlösung erleidet bei Abschluss der Luft in optischer Beziehung keine Veränderung; die fäulnisswidrigen Salze wie auch Kreosot und ähnliche Körper verhindern die Veränderung des Drehungsvermögens des Zuckers. Der geschmolzene amorphe Zucker zeigt schwächeres Rotationsvermögen; war er etwas über 160° C. erhitzt, so verliert er das Rotationsvermögen vollständig. Durch Einwirkung von freier Säure geht der Rohrzucker langsam in der Kälte rasch in der Wärme in linkspolarisirenden Zucker über, ebenso bei Einwirkung von Bierhefe (s. unter Traubenzucker Bd. VIII, S. 1016 und diesen Art. Bd. IX, S. 1080 u. 1094). Die Umwandlung des rechtspolarisirenden Zuckers in linkspolarisirenden wird bei sacharimetrischen Proben vorgenommen (siehe Sacharimetrie Bd. VII, S. 11).

Der Rohrzucker hält kein Krystallwasser, und verändert daher wenn trocken sein Gewicht bei 100° C. nicht; er schmilzt vorsichtig in einem Oelbad auf 160° C. erhitzt zu einer zähen nach dem Erkalten harten glasartigen durchsichtigen Masse von amorphem Zucker (Gerstenzucker); dieser ist hygroskopischer und leichter schmelzbar als der krystallisirte Zucker; sein specifisches Gewicht = 1,509; er löst sich leichter in Alkohol als Rohrzucker, er dreht die Polarisationsebene nach rechts, aber schwächer als Candiszucker, und im festen Zustande etwas schwächer als wenn wieder gelöst (Biot). Ist der Zucker beim Schmelzen nicht zu stark erhitzt worden, so wird er nach einiger Zeit wieder krystallinisch und dabei trübe und leicht zerbrechlich; beim Kneten und Ausziehen des amorphen Zuckers geht die Umwandlung oft rasch vor sich, und dann findet dabei Freiwerden von Wärme statt. Lässt man den amorphen Zucker auf etwa 38° C. abkühlen, und zieht die weiche Masse dann wie Wachs oder Harz wiederholt rasch aus, indem man ihn immer doppelt zusammenlegt, so verwandelt er sich plötzlich in eine körnige krystalliniche Masse, wobei er sich schnell bis auf 80° C. erwärmt (Graham). Die Gegenwart fremder Stoffe verlangsamt oft den Uebergang des amorphen Zuckers in krystallisirten; diesen Zweck hatte wohl früher der Zusatz von Gerstensaft (Gerstenzucker *sucre d'orge*) oder Aepfelsaft (Aepfelzucker *sucre de pommes*). Der amorphe Zucker allein oder mit verschiedenen Zusätzen: aromatischen Substanzen, färbenden Stoffen (gebrannter Zucker u. dergl.) giebt den Gerstenzucker und die sogenannten Bonbons; man stellt sie so dar, dass man 100 Thle. reinen Zucker mit etwa 34 Thln. Wasser übergiesst, und die Masse bei raschem Kohlenfeuer kocht, bis eine Probe rasch erkaltet sich hart und brüchig zeigt. Die Masse wird dann auf Tafeln von Metall oder von Marmor ausgegossen, oder in beliebige Formen gebracht und nach dem raschen Erkalten (bei zu langsamem Erkalten wird die Masse leicht krystallinisch und trübe) zerschnitten oder wenn nöthig sonst geformt.

1 C.C. Lösung: $x = \frac{a}{73,84 \, . \, l}$, wo a die beobachtete Drehung, l die Länge der beobachteten Schichte Zuckerlösung in Decimetern ist.

Reiner Zucker ist für sich im trockenen Zustande oder in reinem Wasser gelöst ein sehr wenig veränderlicher Körper; unter Einfluss von Wärme oder bei Gegenwart anderer Körper besonders von Säuren oder von leicht zersetzbaren organischen Körpern (Schimmelsporen u. dergl.) zersetzt er sich leicht, und bildet mannigfache Producte (siehe oben, und S. 1079 u. 1085).

Manche in Wasser schwerlösliche oder unlösliche Metalloxyde lösen sich darin bei Gegenwart von Zucker, so die Erdalkalien, Kupferoxyd bei Gegenwart von Alkali oder von Salzen; selbst manche Metalle lösen sich durch Oxydation an der Luft in Berührung mit Zuckerlösung darin auf, so Eisen, Kupfer, Blei u. a. m.; reines Zink oder Zinn löst sich hierbei wenig. — Manche Metallsalze werden mit Zuckerlösung gemengt durch Alkalien und kohlensaure Alkalien nicht gefällt, so die Eisenoxyd- und Eisenoxydulsalze, die Manganoxydulsalze, die Kupferoxydsalze u. a. Die Eisenoxydsalze geben mit Zucker und überschüssigem Alkali eine rothbraune, die Kupferoxydsalze unter ähnlichem Verhältniss eine tiefblaue Lösung. Zuckerlösung löst aber nicht Manganoxyd noch Antimonoxyd.

Zersetzungsproducte des Zuckers.

1. Durch Wärme. Der Rohrzucker schmilzt bei 160° C. unter Bildung von amorphem Zucker (s. S. 1077); hält man ihn längere Zeit bei dieser Temperatur so geht er ohne Veränderung seiner Zusammensetzung in ein Gemenge von Glucose und einen Körper $C_{12}H_{10}O_{10}$ über; Sacharid nach Gélis [1]), Levulosan nach Berthelot:

$$\underbrace{2\,C_{24}H_{22}O_{22}}_{\text{Rohrzucker}} = \underbrace{C_{12}H_{12}O_{12}}_{\text{Glucose}} + \underbrace{C_{12}H_{10}O_{10}}_{\text{Levulosan.}}$$

Der geschmolzene Zucker verhält sich dann wie ein Gemenge beider Körper; sein Rotationsvermögen ist vermindert: $[\alpha]_g = + 35°$ bis 38°; die Lösung reducirt nur halb so viel alkalische Kupferoxyd-Lösung wie ein gleiches Gewicht Fruchtzucker, weil das Sacharid unzersetzt bleibt; ebenso bleibt es beim Gähren unverändert zurück. Das Sacharid wird als eine syrupartige Masse erhalten, sein Rotationsvermögen $[\alpha]_r =$ ungefähr $+ 15°$. Es geht durch Einwirkung von Wasser oder verdünnten Säuren unter Aufnahme von Wasser in Zucker über.

Wird der Rohrzucker längere Zeit auf 160° bis 180° C. erhitzt, so tritt Bräunung ein, indem sich Caramelan [2]) (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 783) bildet und das dabei abgeschiedene Wasser das Sacharid in Glucose verwandelt. Ueber 200° C. erhitzt bläht der Zucker sich auf, es verflüchtigt sich Wasser mit etwas Essigsäure und Furfurol, und es bleibt ein brauner Rückstand, der sogenannte gebrannte Zucker, der je nach der Stärke und der Dauer des Erhitzens verschiedene Eigenschaften zeigt. Nach Péligot ist das bei 210° bis 220° C. erhaltene Product, wenn ihm durch Weingeist der unzersetzte Zucker und eine bittere Substanz entzogen ist, Caramel $C_{12}H_9O_9$, welcher sich leicht in Wasser, aber nicht in Weingeist löst, er ist nicht gährungsfähig; die wässerige Lösung wird durch Barytwasser und durch ammoniakalische Bleizuckerlösung gefällt (vergl. Caramel von Péligot 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 784). Bei höhe-

1) Compt rend. T. XLVIII, p. 1062; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXX, S. 181

2) Nach den neuesten Untersuchungen von Gélis (Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LXV, p. 496) ist dieser Körper im reinen Zustande farblos.

rer Temperatur entsteht daneben mehr oder weniger von einem in Wasser unlöslichen Körper, dem Caramelan von Völckel (s. a. a. O. S. 785). Nach Gélis ist die durch Erhitzen von Zucker über 190° C. erhaltene braune Masse ein Gemenge von hauptsächlich drei Körpern in wechselnden Verhältnissen: einem in Wasser und Weingeist löslichen Körper dem Caramelan, dem in Wasser löslichen in Weingeist unlöslichen Caramelen, und dem unlöslichen Caramelin (s. d. Art. unter Caramel a. o. a. O. S. 784 und 785). Bei dieser Zersetzung des Zuckers bildet sich zugleich ein bitter schmeckender Körper das Assamar von Reichenbach (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 398). Bei der trockenen Destillation von Zucker geht zwischen 250° und 300° C. zuerst ein schwach saures gelbes, dann ein dunkler gefärbtes trübes und zuletzt starksaures dickflüssiges Destillat über; dabei entwickeln sich Gase (12 bis 18 Thle. von 100 Zucker), zuerst Kohlensäure dann Kohlenoxydgas und zuletzt Sumpfgas, während etwa $^1/_3$ des Zuckers an Zuckerkohle zurückbleibt. Das wässerige Destillat der Zuckeressig enthält Aldehyd, Aceton, Essigsäure und Furfurol. Nach Kaiser[1]) bildet sich hauptsächlich ein dem Aceton isomerer Körper, der sich mit Säuren und Alkalien dunkel färbt und die ammoniakalische Silberlösung reducirt. Das über 100° C. übergehende Oel ist nach Kaiser sauerstofffrei, es löst sich in Wasser, in Alkohol und Aether.

Der aus dem rohen Destillat vom Zucker beim Rectificiren zurückbleibende rothbraune Zuckertheer enthält neben Furfurol etwas Bittermandelöl und einen bitteren Körper Assamar von Völckel: ein durchsichtiger gelbrother dickflüssiger neutraler Syrup vielleicht $C_{36}H_{20}O_{20}$ ($C_{20}H_{10}O_{10}$ nach Kaiser; eine unlösliche Bleiverbindung ist nach ihm $3PbO \cdot C_{20}H_{10}O_{10}$); dieser weiche Körper zerlegt sich über 200° C. indem er fest wird und bildet dann das Assamar von Reichenbach (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 398).

Wird Zucker mit Wasser längere Zeit gekocht, so wird er zu unkrystallisirbarem Zucker, Invertzucker nach Dubrunfaut (s. S. 1094); beim Kochen in concentrirter Lösung geht diese Umwandlung schneller vor sich, um so leichter je höher die Temperatur; wird Luft durch die kochende Flüssigkeit geleitet, so erfolgt die Umwandlung besonders rasch. Nach Berzelius geht der Rohrzucker durch das Kochen mit Wasser in Schleimzucker (s. Bd. VII, S. 357) über. Die Umänderung beim Kochen mit Wasser erfolgt besonders leicht auch bei Gegenwart von Säuren oder manchen Salzen; die so durch Umsetzung entstandenen nicht krystallisirbaren Produkte verhindern dann auch die Krystallisation einer entsprechenden Menge Zucker; darin liegt die Ursache der Bildung von Melasse bei dem Eindampfen von Zuckerlösungen (s. Zuckerfabrikation).

2. Durch Sauerstoff. Nach Karsten[2]) bildet sich bei Einwirkung trockener atmosphärischer Luft oder Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur auf trockenen Zucker allmälig Kohlensäure, reichlicher bei Anwendung von Zuckerlösung. Ozonisirte Luft wirkt energischer als gewöhnlicher Sauerstoff.

Wenn Sauerstoffgas über ein Gemenge von Zucker mit Platinschwamm geleitet wird, so bildet sich schon bei 140° C. reichlich

1) Chem. Unters. Inaugural-Dissert. Göttingen 1862; Jahresber. 1862, S. 472.
2) Pogg. Annal. Bd. CIX, S. 346.

Kohlensäure und Wasser, bei 250° C. ist der Zucker vollständig verbrannt.

Beim Erhitzen von Zucker oder Luft entwickelt sich ein eigenthümlicher gewürzhaft stechender Geruch (bei grossen Massen von Zucker zeigt sich Geruch nach Acrolein, die Dämpfe reizen die Augen) und stärker erhitzt verbrennt die Masse mit hellleuchtender Flamme.

Reine Zuckerlösung verändert sich bei Luftabschluss nicht; bei Einwirkung von Luft entsteht Invertzucker, um so reichlicher je grösser die Berührung mit Luft ist; bei sehr grosser Oberfläche verwandelt sich der Zucker schon in 36 Stunden vollständig in unkrystallisirbaren Zucker (Hochstetter).

Gelöster Rohrzucker mit etwas Kalk versetzt hatte sich unter einer Schicht ozonisirtem Terpentinöl nach 7 Monaten in Oxalsäure verwandelt (Berthelot).

3. Durch Salpetersäure. Rauchende Salpetersäure löst den Rohrzucker, auf Zusatz von Schwefelsäure scheidet sich Nitrozucker als zähe Masse ab. Derselbe Körper bildet sich auch beim Lösen von Zucker in einem Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure. Ist das Säuregemisch erwärmt, so findet die Lösung von gepulvertem Zucker unter Erhitzen statt, die selbst bis zur Entzündung sich steigern kann.

Bei Einwirkung von wässeriger Salpetersäure auf Zucker bildet sich neben Kohlensäure Oxalsäure, Zuckersäure, Weinsäure und Cassonsäure; je nach Menge und Stärke der Salpetersäure und der Temperatur bei der Einwirkung entsteht vorzugsweise die eine oder andere Säure. Bei Einwirkung überschüssiger und kochender Säure entsteht hauptsächlich Kohlensäure und Oxalsäure. Wird 1 Thl. Zucker mit etwa 3 Thln. Salpetersäure von 1,27 nicht über 50° C. warm, so entsteht hauptsächlich Zuckersäure (s. d. Art.), und nur sehr wenig Oxalsäure. Weinsäure bildet sich nur in geringer Menge. In der Mutterlauge von Oxalsäure oder Zuckersäure findet sich nach Siewert Cassonsäure, eine bis jetzt nicht näher untersuchte Säure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 825).

4. Durch Schwefelsäure Rohrzucker wird durch Schwefelsäurehydrat, wenn beim Mischen keine Einwirkung eintrat, braun gefärbt ohne Abscheidung von Kohle oder schwefliger Säure; nach Péligot entsteht hierbei eine der Zuckerschwefelsäure ähnliche oder damit identische Säure, und eine schwarze Ulminsäure, wie sie durch Einwirkung von Alkalien auf Glucose entsteht. Wird Zucker rasch mit der Säure gemischt, so findet Erwärmung statt, und es bildet sich Ameisensäure und Essigsäure neben schwefliger Säure. Beim Erhitzen von Zucker mit Schwefelsäure tritt Verkohlung ein, es entwickelt sich schweflige Säure Kohlensäure und hauptsächlich Kohlenoxyd.

Gleiche Volume Rohrzuckersyrup und concentrirter Schwefelsäure geben nach beendigter Einwirkung mit 5 bis 10 Vol. Wasser verdünnt eine Flüssigkeit die auch bei trübem Tageslicht prachtvoll fluorescirt; die Fluorescenz verschwindet nicht beim Sieden wohl aber bei der Neutralisation mit Basen; die Flüssigkeit enthält eine Säure deren Barytsalz firnissartig eintrocknet (Simmler[1]).

Verdünnte Schwefelsäure verwandelt den Rohrzucker schon in der Kälte rascher in der Wärme am schnellsten bei 60° bis 70° C. in Invertzucker d. i. ein Gemenge gleicher Atome Glucose und Levu-

[1]) Chem. Centralbl. 1862, S. 378.

lose (s. Anhang S. 1094); das Rotationsvermögen geht dabei von + 73° auf — 27° (Dubrunfaut). Die Schwefelsäure selbst erleidet hierbei keine Veränderung. Aehnlich wie Schwefelsäure wirken auch andere verdünnte Säuren Salzsäure Phosphorsäure Salpetersäure Arsensäure u. a. Die organischen Säuren Essigsäure Weinsäure Citronsäure u. a. bewirken diese Umwandlung selbst in der Wärme langsam, und meist unvollständig; in sauren Fruchtsäften welche Rohrzucker enthalten neben Weinsäure Citronsäure ist daher selbst nach dem Eindampfen in der Wärme der Rohrzucker meist noch unverändert.

Lenssen und Löwenthal[1]) haben ausführliche Versuche angestellt über die Intensität der Einwirkung nach dem Verhältniss der Säure; bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure ist die Umwandlung der Säuremenge proportional, bei Vermehrung der Säure nimmt die Glucosebildung verhältnissmässig ab. Bei gleichbleibender Säuremenge ist die Wirkung derselben auf Rohrzucker dessen Menge proportional. Die einbasischen Säuren verhalten sich bei gleichen Aequivalenten gleich.

Wird die Lösung von Zucker nach vollendeter Inversion noch weiter mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit braun nach und nach schwarz; es entsteht Glucinsäure und Apoglucinsäure (s. d. Art. Bd. III, S. 628) neben Ulmin- und Huminsubstanzen. Auch die organischen Säuren bewirken diese Umwandlung aber nicht so rasch wie die Mineralsäuren; bei Einwirkung der letzteren tritt die Färbung um so rascher ein je weniger verdünnt sie sind (Mulder[2]). Malaguti[3]). Die Säuren selbst erleiden hierbei keinerlei Veränderung; ihre Wirkung wird daher als katalytisch bezeichnet.

5. Durch Salzsäure. Gepulverter Zucker absorbirt langsam Salzsäuregas, wobei sich ein brauner Körper bildet.

Concentrirte Salzsäure verkohlt den Zucker.

Verdünnte Salzsäure wirkt ganz ähnlich wie verdünnte Schwefelsäure, es entsteht zuerst Invertzucker, dann bilden sich unter Färbung der Flüssigkeit Humussubstanzen.

6. Durch Phosphorsäure. Wasserfreie Phosphorsäure zersetzt den Rohrzucker erst beim Erhitzen, schon bei 90° bis 100° C. je nach der Menge der Säure tritt Schwärzung ein; es bildet sich Ameisensäure und im Rückstande bleiben Humussubstanzen und unkrystallisirbarer Zucker. Phosphorsäurehydrat giebt bei der Destillation mit Zucker Ameisensäure und ein flüchtiges Oel vielleicht Furfurol.

Eine Zuckerphosphorsäure scheint nicht zu existiren.

7. Durch Arsensäure. Ein Gemenge von Arsensäure mit Zucker zerfliesst selbst in trockener Luft; es färbt sich dabei durch Bildung von Huminsubstanzen zuerst roth bald braun zuletzt schwarz; dabei entsteht zugleich unkrystallisirbarer Zucker und arsenige Säure.

Arsenige Säure hindert die Schimmelbildung und danach erfolgende Zersetzung der Zuckerlösung nicht.

8. Durch Oxalsäure. Diese Säure giebt mit Zucker im Wasserbade erwärmt einen farblosen Syrup, der Invertzucker enthält und sich an der Luft schnell schwarz färbt; dabei entweicht etwas Kohlensäure

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXV, S. 321 u. 401; Chem. Centralbl. 1862, S. 561. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXI, S. 207. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LIX, p. 407; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVII, S. 52.

und Ameisensäure, beide durch Zerlegung von etwas Oxalsäure; im Rückstand bleibt eine humusartige Substanz: $C_{24}H_{10}O_{10}$ (van Kerkhoff[1]), welche nach Knop[2]) mit Maumené's Caramelin Aehnlichkeit zeigt.

9. Durch Essigsäure, Buttersäure, Weinsäure u. dergl. Alle diese Säuren geben unter Abscheidung von Wasser Verbindungen der Säuren mit Traubenzucker, künstliche Glucoside (s. unter Traubenzucker Bd. VIII, S. 1011). In verdünnter wässeriger Lösung wirken diese Säuren auf Rohrzucker jedenfalls nur langsam verändernd ein (s. S. 1073 u. 1086).

10. Durch Chlor. Trockenes Chlorgas wirkt erst in der Wärme auf Zucker ein; bei 100° C. bildet sich eine braune theilweise in Wasser lösliche Masse. Wässerige Zuckerlösung wird durch Chlor langsam zersetzt, es entsteht Salzsäure Kohlensäure eine braune Masse und eine unkrystallisirbare noch nicht näher untersuchte Säure; nach Chenevix bildet sich auch Aepfelsäure.

Unterchlorige Säure giebt mit Zucker Salzsäure und Kohlensäure. Zuckerpulver erhitzt sich mit trockenem Chlorkalk gemischt, so dass selbst Detonation unter Feuererscheinung eintritt.

Eine neutrale Lösung von Chlorkalk giebt mit Zucker erhitzt Ameisensäure; in alkalischer Lösung entsteht hier nur Kohlensäure nach Bastick. Nach Schoonbrodt entsteht bei Einwirkung von 3 Chlorkalk und 1 Kalkhydrat auf 2 Zucker und wenig Wasser neben anderen Oxydationsproducten Kohlensäure, Chloressigsäure und Pektinsäure, vielleicht Milchsäure. Wird in der obigen Mischung 6 Thle. Chlorkalk genommen, so entsteht nach ihm Aepfelsäure; Chloroform bildet sich nicht (Schoonbrodt[3]).

Chlorsaures Kali verpufft mit Zucker beim Schlagen heftig, mit etwas Schwefelsäure versetzt entzündet das Gemenge sich. Auf geschmolzenem chlorsauren Kali verbrennt er mit hellem violetten zuletzt weissem Licht. Ein Gemenge von 1 Blutlaugensalz mit 1 Thl. Zucker und 2 chlorsaurem Kali (oder 28 Blutlaugensalz, 23 Zucker und 49 chlorsaures Kali) ist das weisse Schiesspulver (s. d. Art. Bd. VII, S 332).

11. Durch Metallchloride. Die Chloride von Ammonium Barium Strontium Calcium Zink und Quecksilber u. a. wirken im trockenen Zustande bei 100° C. auf Rohrzucker nicht ein; nach Zusatz von etwas Wasser damit in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzt, bildet sich schnell Invertzucker, zugleich bräunt sich die Flüssigkeit; diese Salze wirken also ähnlich wie Salzsäure. Chlorkalium und Chlornatrium. Auch die kohlensauren und schwefelsauren Alkalien wirken nicht verändernd auf Zucker ein, verhindern aber seine Krystallisation; nach Abscheidung der Salze durch Beinschwarz ist der Zucker wieder krystallisirbar.

Zinnchlorid wirkt leicht zersetzend und schwärzend auf Zucker ein; Maumené[4]) benutzt dieses Verhalten zur Entdeckung von Zucker; man taucht kleine Streifen von weissem Merino einige Minuten in eine wässerige Lösung von Zinnchlorid, und trocknet sie dann im Wasserbade. Bringt man ein wenig Zuckerlösung auf das so präparirte Gewebe, und erwärmt es dann über der Lampe, so bildet sich schnell ein schwarzer Fleck

[1]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 48. — [2]) Chem. Centralbl. 1856, S. 847. — [3]) Compt. rend. T. LII, p. 1071. — [4]) Compt. rend. T. XXX, p. 314, 447; Pharm. Centralbl. 1850, S. 349.

durch Zersetzung des Zuckers. Wird Zucker mit überschüssigem (15 bis 30 Thln.) wasserhaltendem Zinnchlorid ($Sn Cl_2 . 5 HO$) verdampft, und dann einige Minuten auf 120° bis 130° C. erhitzt, so bildet sich nach Maumené ein schwarzer Körper $C_{12}H_4O_4$, dessen Quantität der Menge des vorhandenen Zuckers genau entsprechen soll.

Nach Lenssen und Löwenthal[1]) wirken Eisenchlorid und Chloraluminium auf Rohrzucker zersetzend ein, ebenso die Neutralsalze der Basen R_2O_3. Sie finden daher in der Umwandlung des Rohrzuckers in Glucose durch die verschiedenen Salze ein Maass für die Acidität derselben.

Eisenchlorid giebt mit Zuckerlösung erwärmt Eisenchlorür neben Kohlensäure und Ameisensäure.

12. Durch Brom und Jod. Brom wirkt wie Chlor nur langsam auf Zucker ein.

Wird Rohrzucker mit gleichem Atom zweifach-kohlensaurem Kali und dann mit ebensoviel Jod versetzt, so entsteht beim Erwärmen Jodoform (Millon).

Jodsäure zersetzt den gelösten Rohrzucker bei 100° C. und bildet Kohlensäure und Wasser (Millon).

13. Durch Schwefel oder Schwefelkalium. Beim Destilliren mit diesen Körpern bildet der Zucker brennbare Gase neben einer Metaceton haltenden Flüssigkeit (Hlasiwetz).

14. Durch Kalium und Alkalien. Der Zucker zersetzt sich mit Kalium erst beim Erhitzen. Die Alkalien wirken in der Kälte auf trockenen Rohrzucker nur langsam zersetzend ein auch beim Zusammenreiben damit; es bildet sich Zucker-Alkali (s. S. 1090). Bei der trockenen Destillation von Zucker mit Natron-Kalk bilden sich neben anderen Producten besonders Aethylen, Propylen, Butylen und Amylen.

Wird Zucker mit verdünnter Kalilauge längere Zeit gekocht, so bildet sich ulminsaures Kali, bei Luftzutritt auch ein wenig ameisensaures Salz (Malaguti). Wird Zucker mit wässerigem Kali bis zum Schmelzen erhitzt, so bildet sich unter Entwickelung von Wasserstoffgas kohlensaures und oxalsaures Kali, und wenn nicht zu stark erhitzt war auch etwas essigsaures und propionsaures Salz.

Kohlensaures Kali und Natron verändern beim Kochen der Lösung das Drehungsvermögen des Zuckers unter Bildung von schwarzen Humussubstanzen.

15. Durch Kalk. Mit Kalkhydrat versetzte Zuckerlösungen zeigen sich beim Stehen wie beim Kochen viel haltbarer als wässerige Zuckerlösungen; eine Erscheinung welche die Nothwendigkeit der Anwendung von überschüssigem Kalk bei der Fabrikation von Zucker aus Zuckerrohr wie aus Rüben bedingt, indem der Kalk die Bildung freier Säure, die den Rohrzucker so schnell umsetzen würde, verhindert. Braconnot fand in mit Kalk versetzter Zuckerlösung nach 4 Jahren neben Rohrzucker etwas oxalsaures, äpfelsaures und essigsaures Salz.

Beim Erhitzen von 1 Zucker mit 8 Thln. Kalk findet eine heftige Reaction statt, bei welcher nach Frémy Aceton und Metaceton überdestillirt; nach Gottlieb werden diese Producte reichlicher bei Anwendung von 1 Zucker auf 3 Kalk erhalten. Nach Schwarz ist das bei Destillation grösserer Mengen von Zucker mit der 3- bis 8fachen Menge

[1]) Compt. rend. T. XXXIX, p. 422; Pharm. Centralbl. 1854, S. 735.

Kalk neben brennbaren Gasen erhaltene ölige Destillat ein Gemenge von Aceton mit verschiedenen Oelen, etwas Harz, Spuren fetter Säuren und in Kalilauge lösliche Stoffe. Die Oele welche zwischen 70° und 250° C. fast vollständig überdestilliren haben die empirischen Formeln $C_{14}H_{11}O_3$, $C_{16}H_{15}O_3$, $C_{20}H_{17}O_3$, $C_{28}H_{25}O_3$. Das Gemenge dieser Oele giebt mit oxydirenden Substanzen fette Säuren neben einem neutralen Oel der Formel $C_{24}H_{20}O_3$ entsprechend. Diese Oele sind noch nicht vollständig untersucht (Schwarz [1]).

16. Durch Manganoxyde. Trockenes Manganhyperoxyd verändert Zucker nicht. Wird Zucker mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so bildet sich Ameisensäure neben einem stark riechenden gelben Oel, welches schwerer ist als Wasser.

Wird Rohrzucker mit wässerigem übermangansauren Kali erhitzt, so bildet sich neben Manganhyperoxyd oxalsaures oder kohlensaures Kali. Beim Zusammenbringen von übermangansaurem Kali und Schwefelsäurehydrat mit Zuckerpulver findet die Zersetzung sogleich unter heftiger Erhitzung statt.

17. Durch chromsaures Kali. Wird eine Zuckerlösung mit einer heissen concentrirten Lösung von doppelt-chromsaurem Kali gemengt, so findet unter heftiger Erhitzung die Reduction zu Chromoxyd statt, und die Lösung färbt sich daher grün. Enthält der Rohrzucker $^1/_8$ oder mehr Stärkezucker, so findet Reduction der Chromsäure nicht statt (Reich).

18. Durch Bleihyperoxyd. Beim Kochen von Zucker mit diesem Hyperoxyd und Wasser bildet sich Ameisensäure; beim Zusammenreiben der Körper im trockenen Zustande findet Oxydation des Zuckers unter Entzündung statt.

19. Durch salpetersaures Kobaltoxydul. Wird eine kochende concentrirte Zuckerlösung mit etwas Kalihydrat versetzt und dann mit Wasser verdünnt, so giebt salpetersaures Kobaltoxydul nun einen schönen violetten Niederschlag, der beim Stehen grünlich wird. Die Gegenwart von Glucose verhindert die Entstehung dieses Niederschlages (Reich).

20. Durch Kupferoxyd. Kupferoxydhydrat wird durch wässerige Zuckerlösung in der Kälte nicht verändert, beim Kochen damit bildet sich Kupferoxydul. Wird frisch gefälltes Kupferoxydhydrat mit Zuckerlösung und wenig Alkali gekocht, so entsteht bald hellgrünes Kupferoxydhydrat, welches bei 100° C. kein Hydratwasser verliert, an der Luft aber Kohlensäure anzieht (Pohl).

Kupferoxydhydrat löst sich bei Gegenwart von freiem Alkali in Zuckerlösung, die tiefblaue Flüssigkeit scheidet beim Kochen Kupferoxydul ab, das Filtrat enthält nach Pohl Oxalsäure, nach Becquerel Kohlensäure und Essigsäure.

Ein Gemenge concentrirter Lösungen von Kupfervitriol und Zucker wird beim Kochen zuerst grünlich, dann dunkelbraun und undurchsichtig und scheidet nach längerem Kochen metallisches Kupfer ab.

Eine mit hinreichend Zucker versetzte Kupfersalzlösung giebt mit Natronlauge einen Niederschlag der sich in überschüssigem Alkali löst; die tiefblaue Flüssigkeit scheidet beim Stehen in der Kälte erst nach mehreren Tagen etwas Kupferoxydul ab; auch beim Kochen erfolgt

[1]) Wiener Akad. Ber. Bd. V, S. 159; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 374.

die Reduction und Abscheidung von Kupferoxydul erst nach längerer Zeit (Unterschied zwischen Rohrzucker und Traubenzucker nach Trommer).

Die alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali setzt mit Rohrzucker gekocht nach einiger Zeit Kupferoxydul ab; Böttger stellt dieses Präparat dar, indem er eine Lösung von 20 Grm. Kupfervitriol mit 30 Grm. Seignettesalz und 40 Grm. Rohrzucker in 240 Grm. Wasser erhitzt, dann 30 Grm. Natronhydrat hinzusetzt und unter Ersetzung des verdampften Wassers etwa 1 Stunde kocht bis die Flüssigkeit farblos geworden ist.

Auch die übrigen Kupferoxydsalze geben mit Zucker und Alkali eine blaue Lösung aus welcher sich beim Erhitzen Kupferoxydul abscheidet. Kupferchlorid giebt hierbei Kupferchlorür.

21. Basisch-salpetersaures Wismuthoxyd wird durch Rohrzucker nicht merkbar reducirt (Unterschied von Traubenzucker).

22. Quecksilberoxydsalze werden durch Rohrzucker zu Oxydulsalzen reducirt und diese geben bei fortgetzter Einwirkung Quecksilbermetall; das Quecksilberoxyd giebt mit Zucker zuerst Oxydul dann Metall; Quecksilberchlorid wird zu Chlorür.

23. Salpetersaures Silberoxyd wird mit Rohrzucker gemengt in Licht rasch reducirt; auch in wässeriger Lösung findet Reduction statt. Mit Kalilauge übergossenes Chlorsilber wird durch Rohrzucker beim Erhitzen zu Metall reducirt.

Goldchlorid giebt mit Rohrzucker erhitzt metallisches Gold.

Platinchlorid wird nach Baumann dadurch nicht verändert, nach Peschier bildet sich ein schwarzbrauner Niederschlag. Bei Einwirkung von Kali und Zucker auf Platinchlorür entsteht Platinmohr.

24. Indigo wird durch Rohrzucker mit kohlensaurem Natron nicht reducirt (Unterschied von Traubenzucker).

25. Durch Ammoniak. Bei längerer Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit verwandelt Zucker sich in eine gelbe hygroskopische Substanz. Wird Zucker mit wässerigem Ammoniak in einem zugeschmolzenen Rohre auf 100° bis 180° C. erhitzt, so bilden sich zerfliessliche bitter schmeckende braune stickstoffhaltende Substanzen, welche beim Erhitzen nach gebratenem Fleisch riechen; sie entwickeln mit Kalkhydrat kein Ammoniak, sondern nur beim Schmelzen mit Kalihydrat. Nach Thénard[1]) bildet sich bei 48stündigem Erhitzen von Rohrzuckerlösung mit dem gleichen Volum Ammoniak auf 180° C. neben kohlensaurem Ammoniak ein schwarzer fester Körper und eine zähflüssige Substanz. Die letztere Substanz besteht aus einem in Wasser leichtlöslichen Theil, und einem in Wasser schwerlöslichen in Säuren leichtlöslichen Körper. Der feste Körper enthält 1. eine ganz unlösliche stickstoffhaltende ulminartige Substanz, 2. eine bitter schmeckende in Wasser Alkohol Säuren und Alkalien lösliche Substanz, 3. eine bitter und herb schmeckende in Alkohol und Säuren lösliche, in Wasser und Alkalien unlösliche Verbindung, 4. eine herb nicht bitter schmeckende in Säuren lösliche, in Wasser und Alkohol unlösliche Substanz.

[1]) Compt. rend. T. LII, p. 444, T. LIII, p. 109; Bullet. de la Soc. chim. 1861, p. 33 u. 60; Jahresber. 1861, S. 909 u. 913.

Nach Thénard wirkt Ammoniak bei Gegenwart von phosphorsaurem Ammoniak schon bei 80° C. heftig zersetzend auf Rohrzucker ein, indem Kohlensäure und Körper aus der Düngerreihe vielleicht auch phosphorhaltende Körper entstehen.

Schoonbrodt[1]) giebt an, dass wenn Zucker mit Ammoniakgas und dann mit Phosphorsäureanhydrid behandelt wird, sich ein Körper $C_{24}H_{13}N_3O_9$ bildet, den er als Zuckernitril bezeichnet; er giebt an, dass dieser Körper seinen Eigenschaften nach sich den von Thénard dargestellten Körper anschliesse, und dass beide sich den Albuminsubstanzen anreihen.

26. Durch Eiweissstoffe. Diastas und Emulsin verändern den gelösten Rohrzucker nicht. Viele andere solcher Substanzen besonders Bierhefe und andere Fermente, Käse, Erythrozym u. s. w. zersetzen ihn in mässig concentrirter Lösung bei mittlerer Temperatur von etwa 6° bis etwa 30° C.; es tritt hierbei Gährung ein.

Eine wässerige Lösung von Rohrzucker geht bei Zusatz von Bierhefe (*Torula cerevisiae*) anfangs langsam in Gährung über, indem sich zuerst Invertzucker (Dubrunfaut) oder Traubenzucker (Rose) bildet, der dann rasch in lebhafte Gährung geräth, und in die verschiedenen Producte zerfällt hauptsächlich Weingeist und Kohlensäure neben etwas Bernsteinsäure und Glycerin, Amylalkohol und anderen Alkoholen; nach Pasteur geben 100 Thle. Rohrzucker unter Aufnahme der Elemente des Wassers etwa: 51,0 Alkohol, 49,1 Kohlensäure, 3,4 Glycerin, 0,65 Bernsteinsäure, 1,3 Cellulose und andere nicht bestimmte Stoffe (zusammen 105,45 Thle.[2]). Auf 100 Thle. Traubenzucker berechnen sich demnach 48,45 Alkohol, 46,65 Kohlensäure, 3,23 Glycerin, 0,62 Bernsteinsäure und 1,24 Cellulose u. s. w. (zusammen 100,19 Thle.). Nach Pasteur[3]) vergährt der Rohrzucker als solcher und zwar mit ebenso viel Hefe wie Glucose, nur etwas langsamer wie diese; erst wenn ein Theil des Rohrzuckers Bernsteinsäure gebildet habe, veranlasst nach ihm diese die Umwandlung des Rohrzuckers in Glucose, deren Bildung also etwas Accessorisches sei. Diese Angabe widerspricht der Angabe von Berthelot und Buignet, dass die organischen Säuren wenigstens im verdünnten Zustand selbst beim Erwärmen den Rohrzucker nur sehr langsam umwandeln (s. S. 1073). Nach Berthelot[4]) ist es die Hefe und nicht die Säure, welche die Umwandlung des Zuckers bewirkt.

Wird Rohrzucker mit Wasser und Kreide oder doppelt-kohlensaurem Natron versetzt bei Gegenwart eines Ferments wie Käse, Lab, thierische Membran, Harn, oder zersetztem Rübensaft u. dergl. so bildet sich Milchsäure zuweilen daneben Buttersäure, zuweilen auch Essigsäure; dabei entwickelt sich Kohlensäure und Wasserstoff. Nach Pasteur ist das eigenthümliche Milchsäureferment ein Pilz *Penicillium glaucum*. Zuweilen erleidet der Rohrzucker die schleimige Gährung unter ähnlichen Verhältnissen wie die sind unter welcher die Milchsäuregährung sonst eintritt; es bilden sich hier dann neben Milchsäure Mannit eine gummiartige Masse und eine schleimige Substanz, dabei

[1]) Compt. rend. T. LII, p. 1071; Jahresber. 1861, S. 721. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVIII, p. 347. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LVIII, p. 323; Jahresber. 1860, S. 515. — [4]) Compt. rend. T. L, p. 980; Chem. Centralbl. 1860, S. 606; Jahresber. 1860, S. 518.

entsteht Kohlensäure und Wasserstoff. Nach Pasteur wird die schleimige Gährung durch eine eigenthümlich organisirte Schleimhefe bedingt, welche Hefe aus rosenkranzartigen Kügelchen besteht.

Bei Schimmelbildung geht der Rohrzucker vollständig in Invertzucker über (Béchamp).

In einer Lösung von Zucker, welche etwas phosphorsaures Ammoniak enthält, tritt an der Luft bald eine mycodermische Vegetation bald Gährung ein; bei dieser Gährung beobachtete Jodin zuweilen (vom 15. Juni bis 15. September 1861) ein der Bierhefe nahestehendes Ferment, von ihm *Torula Pastorii* genannt, welches bei Zutritt von etwas Luft und bei Anwesenheit von phosphorsaurem Salz den Zucker nicht in Invertzucker, sondern in zwei rechtsdrehende Zuckerarten umwandelt, von denen die eine amorph und der Glucose isomer ist, die andere krystallisirbar und dem Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$ isomer; Jodin nennt diese daher Parasacharose, analog kann die erstere Paraglucose genannt werden (nähere Beschreibung s. unten im Anhange S. 1095 u. folgde.).

Jodin[1]) hat weiter beobachtet dass Rohrzucker in Lösung bei Gegenwart von phosphorsaurem Natron und Ammoniak unter gewissen Umständen an der Luft sich in einen optisch unwirksamen Zucker umwandelt, der nicht krystallisirbar ist, und die alkalische Kupferlösung nicht reducirt; mit verdünnter Säure erhitzt verwandelt dieser inactive Zucker sich in verschiedene linksdrehende Zucker, die nicht mit Levulose indentisch sind.

Der Rohrzucker zeichnet sich vor anderen Zuckerarten aus durch die Fähigkeit grössere Krystalle zu bilden, durch die leichte Löslichkeit in Wasser und die geringe Löslichkeit in Alkohol und die syrupartige Beschaffenheit der wässerigen Lösung. Weiter ist charakteristisch die Art und Stärke des Rotationsvermögens nach Rechts, und die Umänderung des optischen und chemischen Verhaltens durch Einwirkung verdünnter Säuren oder Hefe. Der reine Rohrzucker wird durch Einwirkung verdünnter Alkalien auch in der Wärme nicht merkbar gefärbt, eine schwache Färbung kann durch beigemengte Spuren umgesetzten Zuckers verursacht sein. Concentrirte Schwefelsäure färbt ihn schnell braun und bei gelindem Erwärmen schwarz, und es bildet sich keine gepaarte Säure (Unterschied von Glucose). Eigenthümlich ist ferner das Verhalten gegen schwefelsaure Kupferoxydlösung; Roh-Zucker bildet damit bei Gegenwart von hinreichend überschüssigem Alkali eine tief blaue Lösung, welche sich in der Kälte und beim Erwärmen nicht verändert, erst nach längerem Kochen scheidet sich Kupferoxydul oder metallisches Kupfer ab.

Im Rohrzucker lässt sich beigemengte Glucose oder Fruchtzucker erkennen, dadurch dass diese durch Alkalien leicht stark gelb gefärbt werden, und mit concentrirter Schwefelsäure eine gepaarte Sulfosäure bilden, deren Barytsalz löslich in Wasser ist. Ferner dadurch dass diese aus einer alkalischen Kupferoxydlösung schon in der Kälte, augenblicklich beim Erwärmen unter der Siedhitze Kupferoxydul abscheiden. Nach Reich findet beim Erhitzen einer heissen concentrirten Lösung von saurem chromsauren Kali mit reinem Rohrzuckersyrup Reduction statt, während Rohrzucker der nur $^1/_4$ oder selbst $^1/_8$ Stärkezucker beigemengt enthält, keine Einwirkung mehr zeigt. Ebenso verhindert

[1]) Compt. rend. T. LVII, p. 434; Bullet. de la Soc. chim. Mai 1864, p. 366.

eine geringe Beimengung von Glucose zum Rohrzucker die Bildung eines violetten Niederschlages durch salpetersaures Kobaltoxydul bei Gegenwart von Alkali; in verdünnten Lösungen entsteht in diesem Falle kein Niederschlag, in concentrirten Lösungen bildet sich ein schmutzig hellbrauner Niederschlag.

Zur quantitativen Bestimmung von Rohrzucker in Pflanzensubstanzen können diese nach dem vollständigen Trocknen, wodurch auch der Wassergehalt bestimmt wird, mit kochendem Alkohol von 0,82 bis 0,83 specif. Gewicht ausgezogen werden; beim Verdampfen im Vacuum über Aetzkalk krystallisirt Zucker vollständig heraus. In reinen wässerigen Zuckerlösungen ergiebt das specifische Gewicht (s. S. 1075 u. 1076) die Menge des gelösten Zuckers. Weiter kann der Rohrzucker durch Kochen mit verdünnten Säuren zuerst in Invertzucker verwandelt werden und nach Neutralisation der Säure die Menge des Zuckers dann durch eine stark alkalische Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Alkali bestimmt werden, 10 At. Kupferoxyd entsprechen dann 1 At. Zucker. — Die Quantität des Zuckers kann auch durch Gährung bestimmt werden aus der Menge der erzeugten Kohlensäure; nach Pasteur entsprechen 49,1 Thle. Kohlensäure 100 Thln. Rohrzucker, indem sich neben Alkohol immer auch geringe Mengen Glycerin und Bernsteinsäure bilden (siehe S. 1086). Endlich dient häufig das Polarisationsinstrument um in unreinen Zuckerlösungen, besonders in Pflanzensäften die Quantität des Zuckers zu bestimmen. (Vergl. S. 1076. Genauere Beschreibung dieser Methoden s. unter Sacharimetrie Bd. VII, S. 7.)

Zur Trennung von Rohrzucker und unkrystallisirbaren Zucker benutzt Dubrunfaut [1]) das Verhalten gegen Baryt, wobei der erstere eine in der Siedhitze fast unlösliche Verbindung bildet, während die Verbindung des unkrystallisirbaren Zuckers gelöst bleibt. Der unlösliche Rohrzucker-Baryt wird dann mit Kohlensäure zersetzt, und die vom kohlensauren Baryt abfiltrirte Lösung, um die geringe Menge von gelöstem kohlensauren Baryt abzuscheiden, mit Gypslösung behandelt, wonach aus dem Filtrat beim Eindampfen Rohrzucker krystallisirt.

Die allgemeine Anwendung des Rohrzuckers als Zusatz zu unseren Nahrungsmitteln ist bekannt, wie die Anwendung desselben um leicht verderbende Stoffe Früchte und Fruchtsäfte u. dergl. zu conserviren; Hoppe [2]) hat Versuche über den Einfluss von Rohrzucker auf die Ernährung und über seine Verdaulichkeit angestellt. Der grossartige überall fortwährend steigende Verbrauch von Zucker zeigt seine Bedeutung in Beziehung auf menschliche Nahrung; der allgemeine Consum macht die Gewinnung des Zuckers zu einer Frage von hoher Wichtigkeit in landwirthschaftlicher Beziehung wie in Bezug auf Volkswirthschaft; die Production und Consumtion von Zucker kann etwa folgendermaassen angenommen werden.

Indischer Rohrzucker 2000 Mill. Kilogr., Rübenzucker 500 Mill. Kilogr., Palmzucker 100 Mill. Kilogr., Ahornzucker 20 Mill. Kilogr., im Ganzen 2620 Mill. Kilogr. Zucker. Davon producirt Cuba nahe 500 Mill. Kilogr., Westindien 200, Ostindien 160, Java 110, Brasilien 75 Mill. Kilogr. indischen Zucker. Im Zollverein werden nahe 150, in Frankreich 150, in Russland 100 Mill. Kilogr Rübenzucker fabricirt.

1) Journ. de pharm. [3.] T. XVII, p. 379. — 2) Virchow's Arch. Bd. X, S. 144; Chem. Centralbl. 1857, S. 33.

Der Verbrauch an Zucker beträgt in Brasilien und Havanna mehr als 20 Kilogr. pro Kopf, in Nordamerika etwa 16 Kilogr., in England und Schottland etwa 15 Kilogr., in Irland etwa 3 Kilogr., in Holland und der Schweiz 8 Kilogr., in Frankreich 5 Kilogr., in den Staaten des Zollvereins 5 Kilogr. [1]), in Spanien und anderen Ländern 3 Kilogr., in Schweden $1\frac{1}{2}$ Kilogr., in Oesterreich $1\frac{1}{4}$ Kilogr., in Russland 0,8 Kilogr.

Verbindungen des Rohrzuckers.

Der Rohrzucker obgleich vollkommen neutral hat doch die Fähigkeit sich mit Basen zu salzartigen Verbindungen zu vereinigen; der Zucker giebt auch mit einigen Salzen Verbindungen. Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Säuren entstehen unter Abscheidung von Wasser eigenthümliche Verbindungen, welche meistens durch Umsetzung der Sacharose gebildete Glucose enthalten.

a. Verbindungen mit Basen.

Diese Verbindungen sind hauptsächlich von Soubeiran [2]), Péligot [3]), Brendecke [4]), Dubrunfaut [5]), Gladstone [6]) u. A. untersucht.

Die Verbindnngen von Zucker mit Basen bilden sich direct, einige durch Einwirkung von Zucker und Wasser auf die Metalle bei Gegenwart von Luft. Die Verbindungen sind meistens löslich in Wasser, die Sacharide der Erdalkalien sind in kaltem Wasser löslicher als in siedendem. Die Verbindungen der Sacharide mit den schweren Metalloxyden sind in Wasser unlöslich, bilden aber mit Alkalien im überschüssigen Alkali lösliche Doppelverbindungen, so bilden die Eisenoxydsalze mit Zucker und überschüssigem Alkali eine rothbraune, die Kupferoxydsalze eine tiefblaue Lösung; Zucker verhindert daher die Fällung vieler Metalloxyde durch Alkalien und kohlensaure Alkalien.

Zucker-Ammoniak. 100 Thle. Zuckerpulver absorbirt allmälig 5 Thle. Ammoniakgas, entsprechend $NH_3 \cdot 2\,C_{12}H_{11}O_{11}$; die dichte zähe Masse verliert an der Luft Ammoniak (Zersetzung von Zucker durch Ammoniak s. S. 1085).

Zucker-Baryt: $BaO \cdot C_{12}H_{11}O_{11}$ ($BaO \cdot C_{12}H_{10}O_{10}$ nach Stein [7]). Beim Kochen von Barytwasser mit Zuckerlösung scheidet sich Zucker-Baryt in Krystallen ab; bei Anwendung concentrirter Lösungen erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Das Salz bildet der Borsäure ähnliche glänzende alkalisch reagirende Krystallblättchen von ätzendem Geschmack. Das Rotationsvermögen des Zuckers ist durch die Verbindung mit Baryt nicht alterirt.

Dubrunfaut hat auf der Unlöslichkeit von Zucker-Baryt in der Siedehitze eine Methode gegründet, um den krystallisirbaren Zucker in der Melasse von dem Schleimzucker zu trennen, indem zuerst Zucker-

1) Im Zollverein war der Verbrauch um 1840 etwa $2\frac{1}{2}$, um 1855 etwa $3\frac{1}{2}$, jetzt nahe 5 Kilogr. Producirt wurden 1863 u. 1864 etwa 3 Mill. Ctr. Rübenzucker, eingeführt etwa 377000 Ctr. Colonialzucker neben 89000 Ctr. Syrup. Die Gesammtausfuhr ist wohl nicht grösser als die Einfuhr. — 2) Journ. de pharm. [3.] T. I, 469; Berzelius' Jahresber. Bd. XXIII, S. 379. — 3) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXVII, p. 113; [3.] T. LIV, p. 379; Compt. rend. T. XXXII, p. 333; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 342. — 4) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XXIX, S. 75. — 5) Compt. rend. T. XXXII, p. 498. — 6) Chem. Soc. Qu. J. Vol. VII, p. 105; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1853, S. 537; 1854, S. 619. — 7) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXX, S. 82.

Baryt aus Barythydrat oder aus Schwefelbarium und Zucker dargestellt, dieser dann mit Kohlensäure zerlegt, und die letzte Spur Barytcarbonat endlich durch etwas schwefelsaurer Kalk entfernt wird.

Zucker-Bleioxyd. Metallisches Blei oxydirt sich in Berührung mit Zuckerlösung an der Luft, besonders rasch in der Hitze. Bleioxyd, Glätte und Mennige lösen sich leicht in überschüssiger Zuckerlösung. Wird überschüssiges Bleioxyd mit Zuckerlösung digerirt, so entsteht ein unlösliches Zucker-Bleioxyd.

Die Verbindung $2\,PbO\,.\,C_{12}H_9O_9$ (bei 100° C. getrocknet) nach Péligot, $2\,PbO\,.\,C_{12}H_{10}O_{10}$ nach Berzelius und nach Mulder bildet sich beim Digeriren von Bleioxyd mit hinreichend Zuckerlösung in verschlossenen Gefässen; oder man fällt ammoniakalische Bleizuckerlösung mit Zuckerlösung; oder man schlägt Bleizuckerlösung mit Zucker-Kalklösung nieder, so lange der dabei entstehende Niederschlag sich noch vermehrt. Der durch Fällen erhaltene Niederschlag löst sich in kochendem Wasser; beim Erkalten bei Luftabschluss scheidet sich das Zucker-Blei in warzenförmigen oder nadelförmigen Krystallen ab. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem Wasser und Weingeist, löst sich in essigsaurem Blei, sie wird durch Säuren auch durch Kohlensäure leicht zersetzt; in der Wärme verändert sie sich noch nicht bei 200° C.

Zucker-Eisenoxydul: $FeO\,.\,C_{12}H_{11}O_{11}$. Eisenstücke lösen sich bei Luftzutritt allmälig in Zuckerlösung, besonders wenn diese salzhaltig ist. Die rothbraune Lösung giebt beim Abdampfen einen geschmacklosen amorphen Rückstand von Zucker-Eisenoxydul; und ist unlöslich in Weingeist, die wässerige Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt (Gladstone).

Zucker-Eisenoxydul-Kalk: $FeO\,.\,2\,CaO\,.\,C_{12}H_{11}O_{11} + 3\,HO$. Die Lösungen von Zucker-Kalk lösen Eisenoxydhydrat unter Reduction zu Oxydul; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das Salz von der angegebenen Zusammensetzung.

Aehnlich wie das Kalksalz verhalten sich Zucker-Baryt oder -Strontian gegen Eisenoxydhydrat.

Zucker-Kali: $KO\,.\,2\,C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $KO\,.\,2\,C_{12}H_{11}O_{11}$. Zuckerlösung verliert durch Zusatz von Kali 0,13 ihres Drehungsvermögens. Wird eine alkoholische Zuckerlösung mit Kalilauge versetzt, so scheidet sich ein halbflüssiger Niederschlag ab, der nach dem Abwaschen mit frischem Weingeist fester wird. Im Vacuum getrocknet ist die Verbindung weiss zerreiblich durchscheinend auf dem Bruch glänzend, von alkalischem nicht süssem Geschmack; die Masse schmilzt bei 100 C.; sie bräunt sich schon bei 110° C. Das Zucker-Kali zersetzt sich an der Luft theilweise, vollständiger durch einen Strom Kohlensäure, in kalter Lösung nicht durch Borsäure.

Zucker-Kalk. Kalk verbindet sich mit Zucker zu Verbindungen, die bei grösserem Gehalt an Zucker in Wasser löslich sind, während die an Kalk reicheren besonders in der Siedhitze unlöslich sind. Die Bildung solcher löslichen Verbindungen ist die Ursache, dass Kalk sich leichter in Zuckerwasser als in reinem Wasser löst. Die Löslichkeit von Kalk in Zuckerlösung wollte Péligot [1]) früher zur quantitativen Bestimmung von Zucker benutzen.

Die Menge des gelösten Kalkes hängt ab von der Dichtigkeit und

[1]) Compt. rend. T. XXII, S. 936.

der Temperatur der Zuckerlösung. 100 Thle. Zucker in Wasser gelöst lösen nach Soubeiran 25 Thle. Kalk; nach Hutton 30 Thle.; nach Ure und Osann 50 bis 55 Thle. Nach Dubrunfaut nimmt Zuckerlösung, wenn sie mindestens 15 Proc. Zucker enthält, auf 1 At. Zucker bei 0° etwa 2 At. Kalk; bei 100° etwa ¼ At. Kalk auf.

Berthelot[1]) giebt folgende Verhältnisse über die Löslichkeit an. Die Columme I enthält die Menge Zucker in Grammen, welche in 100 C.C. der Lösung enthalten sind; II die Menge Kalk in Grammen, welche von 100 C.C. der Zuckerlösung bei 5° C. gelöst werden; III giebt die relative Menge Zucker und Kalk an welche gelöst sind; IV giebt diese Menge an nach Abzug des von Wasser allein ohne die Hülfe von Zucker gelösten Kalkes.

I	II	III		IV		I	II	III		IV	
		Kalk	Zucker	Kalk	Zucker			Kalk	Zucker	Kalk	Zucker
4,850	1,301	17,5	82,5	15,4	84,6	1,058	0,281	21,0	79,0	11,2	88,8
2,401	0,484	16,8	83,2	12,3	87,7	0,960	0,264	21,6	78,4	10,8	89,2
2,000	0,433	17,8	82,2	12,5	87,5	0,400	0,194	32,7	67,3	10,3	89,7
1,660	0,364	18,0	82,0	11,5	88,5	0,191	0,172	47,4	52,6	11,2	88,8
1,386	0,326	19,0	81,0	11,4	88,6	0,096	0,154	61,6	38,4	—	—
1,200	0,316	20,8	79,2	12,2	87,8						

Péligot[2]) giebt über die Löslichkeit von Kalk in stärkeren Zuckerlösungen nachstehende Tabelle; I ist die Menge des Zuckers in 100 Thln. Wasser gelöst; II ist die Dichtigkeit dieser Lösung; III giebt die Dichtigkeit der mit Kalk gesättigten Zuckerlösung, und IV die relativen Mengen von gelöstem Kalk und Zucker.

I	II	III	IV	
			Kalk	Zucker
40,0	1,122	1,179	21,0	79,0
37,5	1,116	1,175	20,8	79,2
35,0	1,110	1,166	20,5	79,5
32,5	1,103	1,159	20,3	79,7
30,0	1,096	1,148	20,1	79,9
27,5	1,089	1,139	19,9	80,1
25,0	1,082	1,128	19,8	80,2
22,5	1,075	1,116	19,3	80,7
20,0	1,068	1,104	18,8	81,2
17,5	1,060	1,092	18,7	81,3
15,0	1,052	1,080	18,5	81,5
12,5	1,044	1,067	18,3	81,7
10,0	1,036	1,053	18,1	81,9
7,5	1,027	1,040	16,9	83,1
5,0	1,018	1,026	15,3	84,7
2,5	1,009	1,014	15,8	84,2

In concentrirten Zuckerlösungen entspricht daher der gelöste Kalk dem Zucker im Atom-Verhältniss $3\,CaO : 2\,C_{12}H_{11}O_{11}$ (19,7 Kalk auf 80,3 Zucker), oder $4\,CaO : 3\,C_{12}H_{11}O_{11}$ (d. i. 18 Kalk auf 82 Thle. Zucker); in verdünnten Lösungen $2\,CaO\,.\,3\,C_{12}H_{11}O_{11}$ (d. i. 9,8 Kalk auf 90,2 Zucker).

[1]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVI, p. 176. — [2]) Compt. rend. T. XXXII, p. 335; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. LIV, p. 383.

Die Zucker-Kalklösung schmeckt bitter und alkalisch, kaum süss. Das Rotationsvermögen ist in der Lösung wenn auf 1 Atom Zucker 1 Atom Kalk vorhanden ist um 0,13, wenn 2 Atom Kalk vorhanden sind, um 0,26 geringer als dem Zucker allein entspricht. Beim Erhitzen der Lösungen scheidet sich basischer Zucker-Kalk ab, nicht zu verdünnte Lösungen gerinnen dabei kleisterartig; beim Erkalten wird die Lösung wieder klar; verdünnte Lösungen trüben sich schon bei 80° C.

Die Lösungen von Zucker-Kalk verändern sich nicht bei Abschluss der Luft, auch nicht bei fortgesetztem Kochen; Kohlensäure scheidet aus diesen Lösungen unveränderten Rohrzucker mit allen seinen Eigenschaften ab. An der Luft trübt sich die Zucker-Kalklösung durch Anziehung von Kohlensäure. Ein Strom von Kohlensäure scheidet aus der heissen Lösung von Zucker-Kalk allen Kalk als Carbonat ab.

Die wässerige Lösung von Zucker-Kalk löst etwas kohlensauren Kalk, besonders frisch gefällten; wird gelöster Zucker-Kalk mit Chlorcalcium vermischt, so entsteht auf Zusatz von kohlensaurem Natron nicht sogleich ein Niederschlag. Die wässerige Lösung von Zucker-Kalk löst auch phosphorsauren Kalk besonders frisch gefällten.

Zucker und Kalk verbinden sich in bestimmten Verhältnissen mit einander; in den Lösungen sind wie oben angegeben die Verbindungen $3\,CaO \,.\, 2\,C_{12}H_{11}O_{11}$; $4\,CaO \,.\, 3\,C_{12}H_{11}O_{12}$ und $2\,CaO \,.\, 3\,C_{12}H_{11}O_{11}$ enthalten. Ausserdem sind noch folgende Verbindungen dargestellt.

1. Dreifach-basischer Zucker-Kalk: $3\,CaO . C_{12}H_{11}O_{11}$. Dieser Körper scheidet sich beim Erhitzen einer aus Zucker mit überschüssigem Kalk dargestellten Lösung ab als undurchsichtige dem geronnenen Eiweiss ähnliche Masse; durch Abfiltriren der heissen Flüssigkeit Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen bei Abhaltung von Kohlensäure wird der Niederschlag rein erhalten. Die Verbindung löst sich schwierig in kaltem Wasser (in mehr als 100 Thln.) beim Erhitzen der Lösung scheidet sie sich wieder grösstentheils ab. Dieses basische Salz löst sich in Zuckerwasser.

2. Zweifach-basischer Zucker-Kalk, $2\,CaO . C_{12}H_{11}O_{11} + 2\,HO$, wird erhalten durch Mischen einer wässerigen Lösung von Zucker mit überschüssigem Kalk mit Alkohol, und Auswaschen des Niederschlags mit Alkohol und Trocknen bei 100° C.

3. Neutraler-Zucker-Kalk: $CaO \,.\, C_{12}H_{11}O_{11}$. Diese Verbindung entsteht, wenn eine Lösung von Kalkmilch in Zuckerlösung mit Weingeist gefällt wird, oder wenn das nach dem Schütteln von Zuckerlösung mit überschüssigem Kalkhydrat erhaltene Filtrat mit Alkohol versetzt wird. Der weisse Niederschlag bildet nach dem Trocknen ein sprödes Harz; er löst sich leicht in kaltem Wasser, beim Sieden der Lösung scheidet sich dreifach-basisches Salz ab, welches sich bei Zusatz von Zucker so wie von Mannit Glucose oder Glycerin wieder löst.

4. Anderthalbfach-basischer Zucker-Kalk: $3\,CaO \,.\, 2\,C_{12}H_{11}O_{11}$. Diese Verbindung entsteht bei Einwirkung von überschüssigem Kalk auf verdünnte Zuckerlösung, und bleibt beim Verdampfen des Filtrats als weisses amorphes Gummi zurück. Wird 1 Thl. Kalk und 1 Thl. Zucker mit 1 Thl. Wasser befeuchtet, die Masse dann mit Wasser behandelt, so fällt Weingeist aus dem Filtrat diese Verbindung in käsigen Flocken oder als zähe Klumpen.

Dieser Zucker-Kalk bildet getrocknet ein weisses sprödes Harz oder eine körnige weisse zerreibliche Masse von unangenehmem alkali-

schen Geschmack, er löst sich leicht in kaltem Wasser, beim Erhitzen scheidet sich ein basisches Kalksalz aus. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol.

Zucker-Kupferoxyd. Kupfer löst sich an der Luft in Berührung mit Zuckerlösung. Reine Zuckerlösung löst aber reines Kupferoxydhydrat für sich nicht, leicht bei Zusatz von etwas Alkali (s. S. 1084).

Eine Verbindung von Kupferoxydhydrat mit Zucker erhielt Graham als er die tiefblaue Lösung von Kupferchlorid Zucker und kaustischem Kali auf den Dialysator brachte; die Flüssigkeit wird nach einiger Zeit grün und enthält dann nur Kupferoxyd mit etwa 2 Thln. Zucker. Diese grüne Flüssigkeit trocknet zu durchsichtigen smaragdgrünen Häutchen ein, die durch Alkohol weder gelöst noch verändert wurden; Wasser entzieht ihnen Zucker, und hinterlässt eine basische Verbindung; die gleiche Zersetzung erleidet die grüne Flüssigkeit auf Zusatz vieler Salze oder Säuren wobei eine basische Verbindung von Kupferoxyd mit Zucker als grüne pektöse Masse bleibt (Graham [1]).

Kohlensaures Kupfer löst sich reichlich in Zuckersyrup zu einer grünen durch kohlensaure Alkalien nicht fällbare Lösung. Concentrirte Lösungen von Zucker und Kupfervitriol scheiden beim Stehen einen blauweissen Niederschlag ab: $CuO . SO_3 . C_{12}H_{11}O_{11} + 4 HO$.

Kupferoxydhydrat löst sich bei Zusatz von Kalihydrat in Zuckerlösung, beim Verdampfen der Lösung bleibt eine blaue durchsichtige terpentinartige Masse, deren Zusammensetzung nahe der Formel $CuO . KO + 5 C_{12}H_{11}O_{11}$ entsprechen.

Kupferoxydhydrat löst sich auch in Zucker-Kalk; die blaue Lösung giebt im Vacuum verdampft luftbeständige Krystalle von $2 CuO . 2 CaO . C_{12}H_{11}O_{10} + 3 HO$. Diese Verbindung von Zucker-Kupferoxyd-Kalk ist löslich in kaltem Wasser, die Lösung scheidet bei 70° C. blaue Flocken ab, die sich beim Erkalten wieder lösen.

Zucker-Magnesia. Magnesia löst sich in Zuckerlösung, die Lösung schmeckt süss.

Zucker-Natron, $NaO . C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $NaO . C_{12}H_{11}O_{11}$, wird in gleicher Weise wie Zucker-Kali dargestellt, und verhält sich diesem ganz ähnlich.

Zucker-Strontian. Zuckerlösung löst Strontian; die heisse wässerige Lösung giebt beim Erkalten Krystalle. In der Verbindung mit Strontian behält der Zucker sein ganzes Rotationsvermögen.

b. Verbindungen mit Salzen.

Zucker-Chlornatrium: $NaCl . C_{24}H_{21}O_{21}$, vielleicht $NaCl . 2 C_{12}H_{11}O_{11}$. Aus einer Lösung von 1 Thl. Kochsalz und 4 Thln. Zucker und Wasser krystallisirt beim Abdampfen zuerst reiner Zucker, aus der Mutterlauge scheidet sich das Salz in kleinen scharfkantigen Krystallen ab, die süss und zugleich salzig schmecken, und sehr zerfliesslich sind (Péligot). Der Zucker hat in dieser Verbindung sein ganzes Rotationsvermögen behalten.

Die Gegenwart von Kochsalz in den Zuckersäften ist sehr nachtheilig, weil sich hierbei diese leicht lösliche Verbindung bildet, welche eine gewisse Menge Zucker am Krystallisiren verhindert, so dass er in die Melasse geht.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXXI, S. 57.

Zucker-Borax: $NaO . 2BO_3 . 3C_{12}H_{11}O_{11} + 5HO$. Borax löst sich leichter in Zuckerwasser als in reinem Wasser. Beim Verdunsten einer Lösung oder durch Fällen derselben mit Weingeist wird diese Verbindung erhalten. Sie ist leicht löslich in Wasser (Stürenberg[1]).

c. Verbindungen mit Säuren.

Beim Erhitzen von Rohrzucker mit Benzoësäure Buttersäure, Bernsteinsäure oder Essigsäure bilden sich unter Abscheidung von Wasser den zusammengesetzten Aethern analoge Verbindungen, Sacharide nach Berthelot. Diese Verbindungen sind den mit Glucose erhaltenen vollkommen ähnlich und wahrscheinlich damit identisch, indem der Rohrzucker beim Erhitzen mit Säure zuerst in Glucose, vielleicht in Invertzucker übergeht, und als solcher sich mit der Säure verbindet. (Vergl. die Verbindungen von Glucose mit Säuren unter Traubenzucker Bd. VIII, S. 1010.)

Derivate des Rohrzuckers.

1. Nitrorohrzucker.

Nitrosacharose, Knallzucker, Nitrozucker, Salpetersäurezucker. Diese Verbindung, von Schönbein[2]) zuerst dargestellt, ist nach Sobrero $C_{12}H_9(NO_4)_2O_{11}$; sie wird erhalten, indem man in ein kaltes Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht und 2 bis $2^1/_2$ oder 3 Thln. Vitriolöl allmälig (etwa 1 Thl.) trockenes Zuckerpulver einträgt; die sich abscheidende Masse wird mit kaltem Wasser abgewaschen, in Weingeist gelöst, und dann durch Zusatz von wässerigem kohlensauren Kali gefällt, abgewaschen und getrocknet.

Der Nitrozucker ist ein weisses durchsichtiges Harz geruchlos und von bitterem Geschmack, es ist in der Kälte zerreiblich, beim Erwärmen wird es weich und kleberig, es ist neutral, bei 30° C. schmilzt es; in kaltem Wasser ist es nicht löslich, beim Kochen mit Wasser schmilzt es und löst sich dann langsam, beim Erkalten scheidet es sich ab, seine Lösung zeigt die gleiche Reaction wie ein salpetrigsaures Salz. Der Knallzucker löst sich leicht in Weingeist, in Aether und in fetten Oelen, beim Verdunsten der alkoholischen Lösung soll er in Krystallen erhalten werden (Reinsch).

Der Nitrozucker wird nach Schönbein beim Erhitzen zersetzt, indem er salpetrige Säure entwickelt, dann sich plötzlich entzündet und verbrennt unter Rücklassung von wenig Kohle. Nach Reinsch explodirt Nitrozucker beim Erhitzen auf einem Blech oder beim Schlagen mit dem Hammer, und verzischt beim Berühren mit einem brennenden Spahn. Der Körper wird beim fortgesetzten Kochen mit Wasser und Eindampfen der Lösung zersetzt, indem sich ein brauner bitterer beim Erhitzen verpuffender Körper bildet. Der Nitrozucker löst sich in Schwefelsäurehydrat, beim Erhitzen entwickelt sich Untersalpetersäure. Er löst sich in kalter Schwefelsäure von 1,52 specif. Gewicht, wird aber

[1]) Archiv d. Pharm. [2.] Bd. XVIII, S. 279.

[2]) Schönbein, Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 100; Pharm. Centralbl. 1847, S. 505. — Reinsch, Pharm. Centralbl. 1849, S. 506. — Knop, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 334. — Thompson, Pharm. Transact. Vol. VIII, p. 165; Journ. de chim. méd. T. XXIV, p. 233, T. XXV, p. 69. — Svanberg, Pharm. Centralbl. 1848, S. 702. — Vohl, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 360.

beim Erhitzen damit zersetzt. Kalte Kalilauge verändert den Knallzucker nicht; beim Erhitzen löst er sich mit braunrother Farbe. Die Lösung in Aether-Alkohol giebt mit wässerigem doppelt-schwefligsauren Alkali mehrere Stunden gekocht durch vollständige Zerlegung des Knallzuckers Kohlensäure Wasser und salpetrige Säure, wahrscheinlich auch Ammoniak.

Invertzucker.

Modificirter oder umgewandelter Rohrzucker, *Sucre interverti*. Formel: $C_{12}H_{12}O_{12}$ oder $C_{24}H_{24}O_{24}$. So nannte Dubrunfaut den durch Einwirkung von Säuren oder Hefe auf Rohrzucker entstehenden Zucker, weil dabei das Rotationsvermögen des Zuckers von Rechts in Links übergeht. Dass der Rohrzucker bei Einwirkung verdünnter Säuren eine Umänderung erleidet, hatte schon Kirchhoff bemerkt und nach ihm Andere; man nahm an, der Rohrzucker gehe hierbei in Traubenzucker oder Schleimzucker über; Biot machte zuerst auf das Rotationsvermögen aufmerksam, dass der Körper linkspolarisire, obgleich er auch die nach Rechts drehende Glucose enthalte. Soubeiran betrachtete diesen hier entstehenden Zucker als einen eigenthümlichen Körper, der sich zersetzen könne in rechtspolarisirenden Traubenzucker und linkspolarisirenden Fruchtzucker. Nach Dubrunfaut[1]) ist dieser Zucker ein Gemenge gleicher Atome rechtsdrehender Glucose und linksdrehender Levulose (s. d. Art. Traubenzucker Bd. VIII, S. 995 und Levulose a. a. O S. 1016). Bei der Umwandlung einer Lösung von Rohrzucker in Invertzucker findet in dem Maasse als die Umwandlung des Rohrzuckers erfolgt eine Zunahme des specifischen Gewichtes statt (Graham). Der Invertzucker entsteht bei Behandlung von Rohrzucker mit verdünnten Mineralsäuren, weniger leicht bei Einwirkung von Weinsäure, Citronsäure und anderen organischen Säuren (s. S. 1073 u. 1086). Er bildet sich ferner bei der ersten Einwirkung von Hefe selbst oder von dem wässerigen Auszug von Bierhefe auf Rohrzucker in neutraler oder schwach saurer Lösung, ohne dass hierbei sich Kohlensäure und Alkohol bilden; nach Pasteur durch Einwirkung der Säure, nach Berthelot durch Einwirkung der Hefe oder eines Theils derselben welche er als Glucose-Ferment bezeichnet (vergl. S. 1086). Auch beim Schimmeln einer Zuckerlösung bildet sich solcher umgewandelter Zucker.

In manchen Früchten finden sich Glucose und Levulose in demselben Verhältniss wie sie in dem umgewandelten Zucker enthalten sind.

Der Invertzucker ist syrupartig, und hat alle Eigenschaften eines Gemenges gleicher Atome Glucose und Levulose; sein Drehungsvermögen ist (für $C_{12}H_{12}O_{12}$) bei 14° C. = — 26,652; das Rotationsvermögen wird bei 52° C. = — 13,32 und bei 90° C. = 0°.

Aus dem concentrirten Syrup des Invertzuckers scheidet sich beim Stehen rechtsdrehende Glucose ab. Beim Behandeln mit Kalk und Wasser trennt sich der Invertzucker, indem sich eine lösliche Verbindung der Glucose und eine unlösliche der Levulose mit Kalk bildet (vergl. unter Levulose Bd. VIII, S. 1017).

Der Invertzucker wird durch verdünnte Alkalien zersetzt, er reducirt die alkalische Kupferoxydlösung, so wie die ammoniakalische Silber-

[1]) Compt. rend. T. XLII, p. 901; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIX, S. 438.

lösung ähnlich wie Traubenzucker. Bierhefe versetzt ihn unmittelbar in geistige Gährung; das optische Verhalten der gährenden Flüssigkeit zeigt, dass hierbei keine gleichmässige Zersetzung stattfindet; während der ersten Hälfte der Gährungsdauer ändert sich das optische Verhalten nicht; es muss hier also zuerst ein optisch unwirksamer Zucker vergähren oder eine Verbindung von 2 At. Glucose ($[\alpha]_g = + 48^0$ daher 2 At. $= + 96^0$) und 1 At. Levulose ($[\alpha]_g = - 96^0$, daher optische Neutralität). Der in der zweiten Hälfte der Gährung sich zersetzende Zucker kann dann als eine Verbindung von 1 At. Glucose mit 2 At. flüssigen Zucker (Drehungsvermögen für diese Verbindung bei 14^0 C. $[\alpha]_g = - 53{,}304$) angesehen werden.

Parasacharose.

Ein nach Jodin bei spontaner Gährung entstehendes rechtsdrehendes Zersetzungsproduct von Rohrzucker. Formel: $C_{12}H_{11}O_{11}$. Jodin[1]) giebt an, dass in einer wässerigen Lösung von Rohrzucker die mit phosphorsaurem Ammoniak versetzt ist, sich unter nicht näher ermittelten Umständen (zwischen den 15. Juni und 15. September 1861. Vergl. S. 1086) neben einer rechtsdrehenden amorphen eine stark rechtsdrehende krystallisirbare Zuckerart $C_{12}H_{11}O_{11}$ bildet. Dieser Zucker ist leicht löslich in Wasser, in 90grädigem Alkohol ist er fast unlöslich. Sein Rotationsvermögen ist bei 10^0 C. $= + 108^0$; mit steigender Temperatur scheint es etwas zuzunehmen. Die Parasacharose schmilzt nicht bei 100^0 C., färbt sich aber bei dieser Temperatur wie es scheint unter Zersetzung. Sie reducirt die alkalische Kupferoxydlösung, aber nur halbsoviel wie Traubenzucker (1 At. Parasacharose = 5 At. CuO; 1 At. Glucose = 10 At. CuO). Verdünnte Schwefelsäure verändert den Zucker selbst bei 100^0 C. nicht merkbar; Salzsäure schwächt das Drehungsvermögen, bräunt die Lösung, und erhöht die Reductionskraft gegen Kupferoxyd.

Paraglucose.

Der amorphe neben Parasacharose entstehende Zucker, dessen Homogenität noch nicht festgesetzt ist, ist bei 15^0 C. getrocknet $= C_{12}H_{12}O_{12} + 2\,HO$. Er ist hygroskopisch; verliert bei 50^0 C. die Hälfte bei 100^0 C. alles Krystallwasser, dabei schmilzt er und bräunt sich unter Zersetzung. Das Rotationsvermögen ist ungefähr $+ 40^0$. Er reducirt die alkalische Kupferoxydlösung schwächer als Glucose, in ähnlicher Menge wie Milchzucker (1 At. Zucker etwa 7 At. CuO). Verdünnte Säuren verändern diesen Zucker auch in der Wärme nicht merkbar, doch nimmt dabei das Rotationsvermögen ab (auf etwa $+ 32^0$), während die alkalische Kupferoxydlösung dann in gleicher Menge ungefähr reducirt wird wie von Traubenzucker (Jodin[2]). *Fe.*

Zucker, gebrannter, syn. **Caramel**.

Zucker, raffinirter und roher s. unter **Zuckerfabrikation**.

[1]) Compt. rend. T. LIII, p. 1252, T. LV, p. 720; Chem. Centralbl. 1863, S. 72; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXVI, S. 61; Jahresber. 1861, S. 722; 1862, S. 473. — [2]) Literatur s. oben.

Zuckerarten. Als Zucker bezeichnet man eine Reihe organischer Körper, welche sich meistens durch süssen Geschmack auszeichnen, der empirischen Zusammensetzung nach Kohlenhydrate und zum Theil unter einander isomer sind, gegen Pflanzenfarben sich indifferent verhalten und durch Bierhefe mehr oder weniger leicht in weinige Gährung versetzt werden. An diese eigentlichen Zuckerarten reihen sich Zucker an, welche nicht leicht in die weinige Gährung versetzt werden; und endlich werden auch wohl noch süssschmeckende Stoffe hierhergezählt, die aber eine abweichende Zusammensetzung haben, und mehr Atome Wasserstoff als Sauerstoff enthalten.

Man kann daher zwei Hauptgruppen von Zucker unterscheiden.

I. Eigentliche Zuckerarten, d. i. mittelbar oder unmittelbar gährungsfähige Kohlenhydrate. Diese zerfallen wieder in zwei Gruppen.

A. Gruppe des Rohrzuckers:

Rohrzucker oder Sacharose	$C_{12}H_{11}O_{11}$
Parasacharose	$C_{12}H_{11}O_{11}$
Melitose.	$C_{12}H_{11}O_{11} + 3HO$
Melezitose	$C_{12}H_{11}O_{11} + HO$
Mycose	$C_{12}H_{11}O_{11} + 2HO$
Trehalose	$C_{12}H_{11}O_{11} + 2HO$.

Diese Zucker haben getrocknet die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$; sie polarisiren rechts und werden durch Hefe langsam in Gährung versetzt, werden durch alkalische Flüssigkeiten selbst bei 100° C. nur wenig verändert, und reduciren alkalische Kupferoxydlösung nur langsam.

Durch Einwirkung von verdünnten Säuren werden sie in andere Zuckerarten übergeführt, welche leicht gähren, und durch Alkalien oder alkalische Kupferoxydlösung leicht verändert werden.

B. Gruppe des Traubenzuckers:

Traubenzucker oder Glucose	$C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$
Fruchtzucker oder Levulose	$C_{12}H_{12}O_{12}$
Invertzucker	$C_{12}H_{12}O_{12}$
Maltose	$C_{12}H_{12}O_{12}$
Milchglucose oder Galactose	$C_{12}H_{12}O_{12}$

Vielleicht gehört auch der von Meissner [1]) entdeckte Fleischzucker in diese Reihe.

Diese Zuckerarten werden durch Alkalien und weinsaures Kupferoxyd-Kali schon bei gewöhnlicher Temperatur, rasch bei 100° C. verändert, sie gehen mit Bierhefe rasch in weinige Gährung über.

Der Milchzucker Lactose, Lactin ($C_{12}H_{11}O_{11} + HO$; bei 130° C. getrocknet $C_{12}H_{11}O_{11}$) steht zwischen beiden Gruppen in der Mitte, er wird durch Alkalien in der Wärme rasch gebräunt, reducirt alkalische Kupferoxydlösung schnell wie Glucose; geht aber durch Bierhefe langsam in weinige Gährung; verdünnte Schwefelsäure verwandelt ihn in rasch vergährende der Glucose ähnliche Galactose.

II. An diese Zuckerarten schliessen sich die zuckerähnlichen

1) Chem. Centralbl. 1861, S. 968; Gütting. Nachrichten 1861, S. 206; 1862, S. 157.

Stoffe, welche zum Theil Kohlenhydrate sind, theils mehr Wasserstoff enthalten:

Eucalyn . . .	$C_{12}H_{12}O_{12}$	Mannit	$C_{12}H_{14}O_{12}$
Sorbin	$C_{12}H_{12}O_{12}$	Dulcit	$C_{12}H_{14}O_{12}$
Quercitrinzucker	$C_{12}H_{12}O_{12} + 3HO$	Melampyrit . . .	$C_{12}H_{14}O_{12}$
Inosit	$C_{12}H_{12}O_{12}$	Quercit	$C_{12}H_{12}O_{10}$
		Pinit	$C_{12}H_{12}O_{10}$
		Phycit	$C_{12}H_{15}O_{12}$

Von diesen Körpern reduciren die drei ersten alkalische Kupferoxydlösung.

Besonders charakteristisch ist zum Theil das Verhalten der Zuckerarten gegen das polarisirte Licht, welches besonders von Biot, Dubrunfaut, Pasteur u. A. ermittelt ist; es dient dazu die einzelnen Zuckerarten zu erkennen oder zu unterscheiden, und sogar ihre Quantitäten zu bestimmen. Das moleculare Drehungsvermögen $[\alpha]_g$ ist, bei

Rohrzucker	$+ 73{,}8^0$	Trehalose [3])	$+ 220^0$
Paracharose	$+ 108^0$	Glycose [4])	$+ 57{,}6$
Melezitose	$+ 94{,}1$	Maltose	$+ 159{,}6^0$
Melitose	$+ 102$	Galactose [5])	$+ 83{,}3^0$
Milchzucker [1])	$+ 56{,}4$	Eucalyn	$+ 55$ (ungefähr)
Mycose [2])	$+ 192{,}5^0$	Pinit	$+ 58{,}6$
		Quercit	$+ 33{,}5$ (ungef.)
		Sorbin	$= - 46{,}9^0$.

Invertzucker zeigt bei 14^0 C. das Rotationsvermögen $- 26{,}6^0$; es lässt sich zerlegen in Glucose ($+ 57{,}6^0$ s. oben) und Levulose $- 106^0$ bei 14^0 C. (Vergl. S. 1096.) Das Drehungsvermögen der Levulose nimmt bei höherer Temperatur ab; bei 90^0 C. ist es $- 53^0$.

Die anderen oben genannten Stoffe sind optisch unwirksam.

Zersetzungen der Zuckerarten. 1) Durch Hitze. Alle Zuckerarten werden durch Einwirkung höherer Temperaturen zersetzt; die Zucker, welche Krystallwasser enthalten geben dieses zuerst ab; bei steigender Temperatur kann Schmelzen und Bildung von amorphem Zucker ohne Gewichtsabnahme stattfinden; bei noch weiter steigender Hitze geht durch Zersetzung gebildetes Wasser fort zuweilen unter Bildung von Körpern, welche unter Aufnahme von Wasser wieder Zucker geben, zuweilen unter Bildung von gebranntem Zucker, einem Gemenge verschieden löslicher meistens gefärbter Körper. Durch trockene Destillation werden die Zuckerarten zersetzt unter Bildung flüchtiger Körper, darunter besonders Essigsäure, Aceton, Aldehyd und theerartiger Körper.

Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{10}$ schmilzt bei 160^0 C. zu isomerem amorphen Gerstenzucker, der bei andauernder gleicher Hitze ohne Gewichtsver-

1) $C_{12}H_{12}O_{12}$.

2) Für $C_{12}H_{10}O_{11} + 2HO$ nach Mitscherlich.

3) Für $C_{12}H_{11}O_{11}$; — nach Berthelot für $C_{12}H_{11}O_{11} + 2HO + 199^0$.

4) Für den bei 100^0 C. entwässerten Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$; der krystallisirte Zucker $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$ zeigt zuerst das Drehungsvermögen $+ 106{,}4^0$, welches abnimmt, und bei $+ 57{,}6^0$ constant wird.

5) Für den Zucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Die frisch bereitete Lösung hat ein fast doppelt so hohes Rotationsvermögen; nach dem längeren Stehen oder nach dem Aufkochen wird es constant $+ 83{,}3^0$ und verändert sich dann nur wenig beim Erwärmen.

änderung sich durch ungleiche Vertheilung der Elemente des Wassers zuerst in Glucose und Sacharid ($C_{12}H_{10}O_{10}$) übergeht, worauf das Sacharid sich in gleicher Weise in Glucose und Caramelan ($C_{12}H_9O_9$) umsetzt. Bei steigender Temperatur bilden sich dann die braunen als Caramel bezeichneten Gemenge.

Melitose $C_{12}H_{11}O_{11} + 3HO$ verliert bei 100°C. 2 At. Wasser, bei 130°C. das dritte Atom und färbt sich dabei gelb. Bei höherer Temperatur wird es zersetzt.

Melezitose $C_{12}H_{11}O_{11} + HO$ verliert bei 110°C. das Krystallwasser, schmilzt bei 140° C. und zersetzt sich unter 200° C.

Mycose $C_{12}H_{11}O_{11} + 2HO$ schmilzt bei 100°C., es verliert erst bei 130°C. das Krystallwasser.

Trehalose $C_{12}H_{11}O_{11} + 2HO$ verliert das Krystallwasser schon bei 100° C.; der trockene Zucker schmilzt nicht bei 180° C., die wasserhaltenden Krystalle schmelzen bei 100° bis 120° C. Ueber 200° C. wird der trockene Zucker zersetzt.

Milchzucker, Lactose $C_{12}H_{11}O_{11} + HO$ verliert erst bei 130°C. 1 At. Wasser ohne zu schmelzen und ohne sonstige Veränderung, über 150°C. färbt er sich gelb, bei 175° C. bildet sich braunes in Wasser lösliches Lactocaramel.

Glucose, Traubenzucker: $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$. Der wasserhaltende Zucker schmilzt unter 100°C. und verliert dann das Wasser, es bildet sich eine weiche braune hygroskopische und zerfliessliche Masse. Der Zucker verliert bei 60°C. im warmen Luftstrom ohne zu schmelzen alles Krystallwasser, festen wasserfreien Traubenzucker zurücklassend, der nicht hygroskopisch ist und bei 146° C. erst schmilzt. Bei höherer Temperatur zersetzt sich der Traubenzucker ähnlich wie der Rohrzucker, zuerst bildet sich farbloses Glucosan $C_{12}H_{10}O_{10}$, später Caramel und ähnliche Producte.

Fruchtzucker verhält sich ähnlich wie Glucose.

Eucalyn, $C_{12}H_{12}O_{12} + 2HO$, verliert das Krystallwasser bei 100°C., färbt sich bei 110° C. und giebt bei 200° C. schwarze unlösliche Producte.

Sorbin, $C_{12}H_{12}O_{12}$, giebt zwischen 150° und 180° C. unter Entwickelung von Wasser Sorbinsäure.

Inosit, $C_{12}H_{12}O_{12} + 4HO$, ist bei 100° C. getrocknet wasserfrei, über 210°C. schmilzt er ohne Zersetzung.

Mannit, $C_{12}H_{14}O_{12}$, schmilzt bei 160°C.; zersetzt sich selbst bei 250° C. nur zum Theil.

Dulcit, $C_{12}H_{14}O_{12}$, schmilzt bei 180°C., es bildet sich Dulcitan; der Zucker zersetzt sich über 275° C.

Quercit, $C_{12}H_{12}O_{10}$, schmilzt bei 235°C. unter theilweiser Zersetzung.

Pinit, $C_{12}H_{12}O_{10}$, schmilzt über 150° C. und zersetzt sich erst bei viel höherer Temperatur.

2) Durch Salpetersäure. Concentrirte Salpetersäure für sich oder mit Schwefelsäurehydrat gemischt bildet mit den Zuckerarten Nitroverbindungen. Verdünnte Salpetersäure giebt bei anhaltendem Kochen Oxalsäure (mit Rohrzucker, Trehalose, Glucose, Levulose, Milchzucker, Mannit, Pinit und Quercit), oder Schleimsäure (mit Milchzucker, Melitose, Dulcit), welche letztere Säure wie auch die aus Rohrzucker und Mannit mit Salpetersäure zuerst entstehende Zucker-

säure bei fortgesetzter Einwirkung von Salpetersäure häufig Weinsäure giebt.

3) Durch verdünnte Schwefelsäure. Rohrzucker verwandelt sich dabei in Fruchtzucker (Invertzucker); Trehalose, Melezitose und Melitose geben einen der Glucose ähnlichen Zucker.

Milchzucker giebt einen der Glucose ähnlichen Zucker die Milchglucose oder Galactose (Lactose mancher Chemiker).

Glucose und Levulose erleiden hierbei durch verdünnte Säuren Veränderung. Ebenso indifferent zeigen sich die übrigen Zuckerarten.

4) Durch Alkalien. Die reinen und erdigen Alkalien verbinden sich mit Rohrzucker und den verwandten Zuckerarten, ohne sie zu zersetzen. Ebenso verhalten sich Inosit, Mannit, Dulcit, Quercit, Pinit. Glucose und die diesem sich anschliessenden Zucker färben sich in Berührung mit wässerigen Alkalien besonders schnell beim Erwärmen gelb oder braun.

5) Durch alkalische Kupferoxydlösung. Aus der Lösung von weinsaurem Kupferoxyd-Kali mit überschüssiger Natronlauge versetzt scheidet sich auf Zusatz von Glucose, Fruchtzucker, Milchzucker, Milchglucose, Eucalyn, Sorbin und Quercitrinzucker, zum Theil schon in der Kälte Kupferoxydul ab, leichter in der Wärme; die Menge Kupferoxydul welche sich durch 1 At. Zucker bildet ist bei den einzelnen Zuckerarten verschieden.

Rohrzucker, Trehalose, Melezitose und Melitose bewirken auch beim Erhitzen nicht oder langsam die Bildung von Kupferoxydul; sie erlangen aber die Eigenschaft wenn sie vorher mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt sind.

Inosit, Mannit, Dulcit, Quercit und Pinit bewirken auch nach der Behandlung mit Schwefelsäure nicht die Reduction.

6) Durch Bierhefe. Glucose, Fruchtzucker und Invertzucker werden durch Hefe leicht und rasch in weinige Gährung versetzt. Rohrzucker und die ihm nahestehenden Zuckerarten gehen ungleich langsamer für sich in Gährung über, ebenso Milchzucker; waren sie vorher mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, so tritt durch Hefe die Gährung schnell ein.

Die übrigen Zuckerarten, welche sich einerseits dem Eucalyn, andererseits dem Dulcit und Mannit anreihen, erleiden durch Hefe weder direct noch nach Behandlung mit Säuren die weinige Gährung.

Verbindungen der Zuckerarten. Die Zuckerarten verhalten sich den Säuren gegenüber wie mehratomige Alkohole; beim Erhitzen von Zucker mit den Säuren bilden sich unter Abscheidung von Wasser theils neutrale Verbindungen, welche den zusammengesetzten Aetherarten der mehratomigen Alkohole entsprechen, theils bilden sich auch saure Verbindungen den Aethersäuren entsprechend; solche saure Verbindungen bildet Weinsäure mit Glucose, Mannit mit Schwefelsäure und anderen.

Neutrale Verbindungen von Säuren oder von Alkohol und von Aldehyden mit verschiedenen Zuckerarten kommen in gepaarten Verbindungen vielfach fertig gebildet im Pflanzenreich vor, theils als neutrale Verbindungen (Salicin, Amygdalin, Phloridzin u. a.) theils als saure Körper (Galläpfelgerbsäure).

Die natürlichen wie die künstlichen Glucoside zerlegen sich beim

Kochen mit wässerigen Alkalien oder Säuren; es ist zweifelhaft ob hierbei sich immer derselbe Zucker abscheidet, welcher in der Zuckerverbindung selbst enthalten ist; in vielen Fällen wird der Zucker, indem er sich aus der Verbindung abscheidet, unzweifelhaft zugleich schon eine Veränderung erleiden, und daher ein Product, nicht ein Educt erhalten werden. *Fe.*

Zucker-Candis s. Candiszucker (s. unter Zuckerfabrikation).

Zuckeressig. So wird zuweilen der mittelbar aus Zuckerlösungen (nach vorausgegangener weiniger Gährung) erhaltene Essig genannt (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 858). So ist aber auch die durch trockene Destillation von Zucker erhaltene wässerige saure Flüssigkeit genannt (s. unter Zucker S. 1079).

Zuckerfabrikation. Der für uns so unentbehrliche Zucker wird hauptsächlich aus Zuckerrohr und aus Runkelrüben gewonnen, in geringer Menge an wenigen Orten hauptsächlich nur für den localen Verbrauch aus anderen Pflanzen wie Ahorn, Palmen u. s. w. In technischer Beziehung am weitesten fortgeschritten ist die Rübenzuckerfabrikation, die daher zuerst besprochen werden soll. Diese Fabrikation macht Dank dem Zusammenwirken der Wissenschaft und der Erfahrung überraschende Fortschritte. Es kann hier nur die Absicht sein, die wissenschaftlichen Grundsätze der Zuckergewinnung zu besprechen und in allgemeinen Zügen die Technik der Fabrikation darzustellen.

A. Aus Runkelrüben [1].

Es giebt eine grosse Menge von Spielarten der Runkelrübe, *beta cicla* und *beta vulgaris*, von welcher man in der Praxis je nach dem Zwecke des Anbaues Futterrüben und Zuckerrüben unterscheidet. Als Zuckerrübe kann nur eine solche Rübe mit Vortheil dienen, welche viel Zucker (10 Proc. und darüber) und wenig fremde Substanzen namentlich wenig Salze enthält. Man kann diese Eigenschaft schon zum Theil an der äusseren Beschaffenheit erkennen, indem eine gute Zuckerrübe eine birnförmige Gestalt mit einfachem langem Wurzelende ohne Seitenwurzeläste besitzt, dabei nicht aus der Erde gewachsen ist, nicht zu stark ins Laub geht, weder in den Blättern noch in den Blattrippen roth gefärbt erscheint, eine weisse (oder auch zum Theil etwas röthliche) Schale und weisses festes Fleisch hat und nicht zu gross ist, etwa ½ bis 2 Pfd. schwer ist; bei grösserer Schwere nimmt der Zuckergehalt meistens verhältnissmässig rasch ab.

Diesen Anforderungen entspricht am meisten die sogenannte „weisse schlesische Rübe", die sich jedoch nicht etwa durch immer gleiche Ei-

[1]) Literatur: Lehrbuch der rationellen Praxis der landwirthschaftlichen Gewerbe von Otto. Braunschweig, Vieweg, 5. Aufl. 1862 — 64. Der praktische Rübenzuckerfabrikant, von Walkhoff. Braunschweig, Vieweg. Zeitschrift des Vereins für Rübenzuckerindustrie, Jahrgang I. bis XIV. Jahresber. über d. Untersuchungen und Fortschritte auf dem Gesammtgebiete der Zuckerfabrikation von Scheibler und Stammer, Bd. I. u. II. Breslau, Trewendt 1863, Bd. III, 1864. Der praktische Rübenbauer von J. J. Fühling. Gekrönte Preisschrift, Bonn, Henry und Cohen 1863. Die Zuckerfabrikation, von Stohmann und Siemens, Braunschweig, Schwetschke 1862.

genschaften ganz bestimmt charakterisirt, sondern in äusserer Bildung wie innerer Beschaffenheit sehr verschieden geartet sein kann. Von den vielen Varietäten giebt man meistens derjenigen mit mehr liegenden Blättern den Vorzug. Im Allgemeinen haben die Versuche, durch besondere Samenpflanzen oder Züchtung zu bestimmten zuckerreicheren Arten zu gelangen, ein sicheres Resultat noch nicht ergeben, wohl aber hat das auf gute Rübengewinnung durch Pflege, richtige Cultur und Fernhaltung der die Ausartung begünstigenden Einflüsse gerichtete Streben zur Verbesserung der Rübenqualität beigetragen.

Die Rübe verlangt einen Standort, welcher der Bearbeitung, der Entwickelung des Samen und der Wurzel günstig ist. Die gute Bearbeitung verlangt einen hinlänglich trockenen Boden, der gute Samenaufgang ein lockeres der Luft zugängliches Erdreich, die Wurzelentwickelung eine gehörige Tiefe und Auflockerung der Ackerkrume und die Abwesenheit der Untergrundnässe.

Man kann sagen, dass der Boden zur Rübencultur passe, wenn er die nöthigen Nährstoffe eine milde Beschaffenheit und ein günstiges Verhalten zur Feuchtigkeit besitzt, demnach sich früh und spät im Jahre und bald nach Regenwetter bearbeiten lässt, einen durchlassenden Untergrund und tiefe günstig gemischte Krume hat, warm und steinfrei ist.

Die Rübe hat zwar ihre ursprüngliche Heimath in den südeuropäischen Küstenländern, nimmt jedoch mit jedem gemässigten Klima vorlieb. In diesem ist sie eine zweijährige Pflanze, welche gegen das Ende des ersten Jahres ihren grössten Zuckergehalt erlangt, der dann im zweiten Jahre in der Periode der Samenentwickelung wieder abnimmt. Eine nicht zu warme und zu trockene Witterung ist der Rübe am dienlichsten: in der ersten Zeit nach dem Samenlegen verlangt die Entwickelung des jungen Pflänzchens durchaus Feuchtigkeit, während gegen das Ende der zum Wurzelwachsthum nothwendigen Zeit — im Herbste vor der Ernte — Wärme und mässige Trockne der Zuckerbildung sehr günstig ist. Im Allgemeinen scheint ein normaler Verlauf der Witterung Hauptbedingung für eine reiche Zuckerbildung zu sein, obwohl die Rübe auch manche abnorme Verhältnisse zu ertragen vermag. Auch will man, ohne einen Unterschied in der Beschaffenheit der frischen Rübe zu bemerken, gefunden haben, dass sowohl zu viel wie zu wenig Wasser, namentlich in der letzten Zeit vor der Ernte, nachtheilig auf die Haltbarkeit der Rübe wirkt.

Der Einfluss der Blätter auf die Entwickelung des Zuckergehaltes ist in neuester Zeit vielfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, welche manche interessante Thatsachen ergeben haben [1]).

Im Allgemeinen nimmt man an, dass es der Qualität der Rüben schädlich sei, sie in frischem Dünger zu bauen, man baut sie daher am liebsten nach einer reichlich gedüngten Vorfrucht, meist nach Wintergetreide; wo man besonders reiche Ernten erzielen will, düngt man auch wohl — mit Stallmist, Compost, Knochenpräparaten, Schlempekohle — vorher noch einmal, dann aber im Herbste, nicht unmittelbar vor der Einsaat. In der jüngsten Zeit hat man in rationell geleiteten

[1]) S. d. Untersuchungen von H. Schacht: Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1861, S. 129. 1862, S. 97 u. 388. Landwirthsch. Centralbl. 1862, Bd. I, S. 60. 1863, S. 383. Jahresber. f. Zuckerfabrikation, Bd. I. u. II, S. 47. Bd. III, S. 82. Hofmann, Jahresber. f. Agriculturchem., Bd. IV, S. 63. Chem. Ackersmann 1861. S. 209.

Wirthschaften besonderes Augenmerk auf Ersatz der Mineralstoffe überhaupt namentlich des Kalis gewandt.

Man baut nicht gern Rüben nach Rüben, noch weniger empfiehlt es sich, fortgesetzt auf demselben Felde mehrere Jahre nach einander Rüben zu bauen. Meistens werden die Rüben alle drei Jahre einmal gebaut, auf demselben Acker mit eigener Zuckerfabrik verbundenen Gütern auch ein Jahr um das andere. In einigen seltenen Fällen werden auch wohl $^2/_3$ des ganzen Areals zur Rübencultur verwendet, doch häufig nicht mit gutem Erfolge.

Von künstlichen Beidüngern haben sich auf die Dauer nur die kalireichen bewährt. In dieser Beziehung dürften erst in den nächsten Jahren von der nun erwachten Aufmerksamkeit der Rübenbauer hervortretende specielle Ergebnisse zu erwarten sein, welche ohne Zweifel die betreffenden Theorien bestätigen werden.

Die Vorbereitung des Bodens bezweckt vornämlich Lockerung desselben bis zu möglichster Tiefe, da die Rübe ihre sehr langen Pfahlwurzeln meistens tief in den Untergrund senkt und ihr Wachsthum vorzugsweise durch deren normale Entwickelung bedingt ist. Die weitere Bearbeitung des Bodens während des Wachsthums der Rüben bezweckt die fortgesetzte Lockerung der oberen Schichten behufs Zerstörung des Unkrautes, Zulassung des atmosphärischen Einflusses und Zerstörung der Insekten und Insektenlarven. Dies geschieht durch häufiges Hacken, was für die Rübe unumgänglich nothwendig ist. Zugleich bedingt das Hacken, durch die Lockerung des Bodens und die Entfernung alles Unkrautes neben dem tiefen Pflügen den hohen Ertrag der Rübenwirthschaften an Getreide, so dass trotz des bedeutenden Bodenantheils, welchen die Rüben beanspruchen in rübenbauenden Districten die Ergiebigkeit an Getreide stets im Steigen ist.

Die Zuckerrüben werden nicht gepflanzt, sondern an Ort und Stelle gesäet. Die Zeit der Aussaat schwankt zwischen Anfang April bis gegen Mitte Mai. Die „Rübenkerne" legt man in geraden Linien und zwar entweder in jeder Linie gleich so weit von einander, wie später die einzelnen Rüben stehen sollen, oder in dichteren Reihen, stets aber legt man weit mehr Kerne, als später Pflanzen bleiben dürfen.

Der Zustand, den man bei der Rübe mit „Reife" bezeichnet, zeigt sich daran, dass das Rübenfeld ein gelbliches Ansehen erhält und die unteren Blätter der einzelnen Pflanzen verdorren und abfallen. Der Zeitpunkt, wann dieser Zustand eintritt, ist namentlich je nach der Witterung und dem Klima verschieden; da die Hauptzuckerbildung erst in der letzten Periode des Wachsthums stattfindet, so schiebt man im Allgemeinen die Rübenernte möglichst weit hinaus, doch muss die Ernte jedenfalls vor Eintritt der ersten stärkeren Fröste beendet sein. Nicht selten auch tritt im Herbst nach einem trockenen Sommer warmes Regenwetter ein, alsdann beginnt bei den bereits zu einer Art Stillstand gekommenen Rüben ein erneuertes Wachsthum, welches den bereits vorhandenen Zuckergehalt derselben vermindert.

Man lässt die Verarbeitung der Rüben in der Fabrik gern so früh wie möglich beginnen, da ihr Zuckergehalt bei langer Aufbewahrung allmälig abnimmt, und die ganze Substanz der Rüben Verschlechterung erleidet, vorzüglich durch die von der Wärme in ihnen angeregte Vegetationsthätigkeit.

Die Ernte geschieht fast überall durch Ausheben der Rüben mit

einer besonderen zweizinkigen Gabel oder besser mit einem schmalen Spaten. Die durch Abklopfen während des Aushebens möglichst von anhängender Erde befreiten Rüben werden auf dem Felde durch Abschneiden von den Blättern getrennt und nun entweder sofort nach der Fabrik gefahren, oder zum Aufbewahren in Haufen geschichtet.

Der Ertrag an Rüben ist nach Boden, Cultur, Klima und ganz besonders nach der Jahreswitterung sehr verschieden. Die Angaben der Erträge sind unter sich auch noch je nach der Form, welche angenommen wird, verschieden. Rübenzuckerfabriken pflegen nur nach dem Gewicht zu rechnen, welches zur Verarbeitung gelangt, also nach demjenigen, welches nach vollständiger Entfernung des Schmutzes und der zuckerärmeren Köpfe („Kappen") übrig bleibt. Man kann hiernach die Grenzen der Erträge auf 80 und 200 Ctr. pro Morgen (16000 bis 40000 Kil. pro Hectare), eine gute Mittelernte daher auf etwa 150 Ctr. annehmen.

Ueber den anatomischen Bau der Zuckerrüben und die Vertheilung der Saftbestandtheile, namentlich des Zuckers, im Innern der Rübe sind in letzter Zeit namentlich von Schacht (s. d. o. angef. Quelle) Untersuchungen gemacht worden. Die ausführlichsten chemischen Untersuchungen über die einzelnen Bestandtheile des Saftes rühren von Michaelis her[1]). Ausser den allen Wurzeln gemeinschaftlichen Bestandtheilen sind in der Rübe enthalten: krystallisirbarer Zucker, Eiweiss, Pflanzenleim, Legumin (vielleicht Asparagin), Citronensäure, Oxalsäure, Fett, ein eigenthümlicher kratzend schmeckender Stoff, ein orange Extractivstoff, ein durch Oxydation schwarz werdender Stoff u. s. w. In reifen unverdorbenen Rüben kommt kein anderer als krystallisirbarer Zucker vor; Ammoniaksalze kommen im frischen Safte nicht, salpetersaure Salze zuweilen vor.

Die Menge der Bestandtheile variirt sehr; für die Fabrikpraxis pflegt sich die Untersuchung der Rüben auf die annähernde Ermittelung der Trockensubstanz, des Zuckergehaltes und der Aschenmenge zu beschränken, und hierzu nach einem abgekürzten Verfahren ausgeführt zu werden. Um eine Vorstellung von dem quantitativen Verhältniss dieser Hauptbestandtheile zu geben, theilen wir hier die Zahlen mit, wie sie vom „Jahresbericht für Zuckerfabrikation" als das Durchschnittsresultat einer grossen Reihe von Bestimmungen gegeben werden. Danach enthielten 100 Thle. Rüben: 18,5 Trockensubstanz; und 81,5 Wasser; oder 2,9 Mark auf 97,1 Saft.

100 Thle. Saft von einem durchschnittlichen specifischen Gewicht 1,0691 enthielten: 16,0 Trockensubstanz (nämlich 14,1 Rohrzucker und 0,62 Salze; 1,3 fremde Substanzen) auf 84,0 Wasser.

Als durchschnittliche Zusammensetzung der Asche wird folgende angegeben (nach Abzug der Kohlensäure und des Sandes): Kali 45,41; Natron 11,57; Chlornatrium 1,72; Kalk 6,85; Magnesia 10,23; Eisenoxyd 1,02; Phosphorsäure 14,02; Schwefelsäure 4,44; Kieselsäure 4,64.

Die Zuckerrübenblätter enthalten: 91,4 Wasser; 2,4 stickstoffhaltende und 5,8 stickstofffreie organische Substanzen; 0,46 Aschenbestandttheile.

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie, Bd. V, S. 261 u. Bd. VII, S. 39. 111.

Diese Zahlen sind natürlich nur als Näherungswerthe zu betrachten, indem im Einzelnen vielfache Abweichungen davon stattfinden.

Da der Gang der Rübenuntersuchung nur in den für die Fabrikpraxis speciell interessanten Bestimmungen von dem gewöhnlichen analytischen Verfahren abweicht, so können wir uns auf folgende Bemerkungen beschränken.

Man nimmt an, dass die Abweichungen im Saftgehalt der einzelnen Rüben so gering sind, dass sie für die Verwendung im Grossen keine Wichtigkeit haben, und beschränkt sich daher in Zuckerfabriken meistens auf die Saftuntersuchung. Die zu prüfenden Rüben werden auf einer Handreibe zerrieben und der erhaltene Brei wird mittelst einer starken Presse ausgepresst. Von dem so erhaltenen Safte wurde früher nur das specifische Gewicht mittelst des Aräometers von Baumé ermittelt. Jetzt wendet man allgemein das Balling'sche oder Brix'sche Saccharometer an, welches die aus der specifischen Schwere abgeleiteten Procente gelösten Zuckers angiebt. Das Wägen muss natürlich möglichst nahe der Normaltemperatur und einige Minuten nach dem Auspressen geschehen, damit die im Safte befindlichen Luftblasen entweichen können. Leider wird noch in vielen Fällen nur diese Saccharometeranzeige des Saftes angegeben, obwohl sie keinen Maassstab für den Werth des Saftes oder der Rübe liefert; denn die specifische Schwere des Saftes ist natürlich nicht allein vom Zuckergehalt, sondern auch von den übrigen gelösten Stoffen bedingt und zwar namentlich von dem Salzgehalt.

Sämmtliche im Saft ausser Zucker gelöste Bestandtheile werden mit dem Namen „Nichtzucker" bezeichnet, das Saccharometer ergiebt also den Saftgehalt an Zucker und Nichtzucker in Procenten, unter der Voraussetzung dass die Nichtzuckerprocente das Aräometer gerade so afficiren, wie die Zuckerprocente.

Den wirklichen Zuckergehalt des Saftes bestimmt man am genauesten und einfachsten durch Polarisation. Der Saft wird mit $^1/_{10}$ seines Volumens starker Bleiessiglösung gemischt, filtrirt, und das klare und farblose Filtrat in die abgemessene Polarisationsröhre gebracht. Man bedient sich jetzt bei allen Bestimmungen, welche auf Genauigkeit Anspruch machen, der verbesserten Polarisationsinstrumente von Soleil, Ventzke, Pawlowski, Greiner u. s. w. und liest bei denselben entweder direct oder nach Tabellen die Procente Zucker ab, welche im Safte enthalten sind. Vergleicht man die so gefundene Zahl mit der vom Saccharometer gegebenen Procentzahl, so ergiebt sich das Verhältniss zwischen Zucker und Gesammtgehalt, oder auch zwischen Zucker und Nichtzucker unter der oben bezeichneten Voraussetzung. Es habe also z. B. der Saft am Saccharometer 16,4 Procent (Balling oder Brix) gezeigt und bei der Polarisation 14 Proc. Zucker ergeben, so drückt die Zahl 14 : 16,4 oder 0,854 das ersterwähnte Verhältniss aus, welches man den (Zucker-) Quotienten oder (Zucker-) Factor nennt und auch durch die ganze Zahl 85,4 bezeichnet, die dann Procente Zucker von der Gesammtsubstanz in Lösung ausdrückt. Das Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker ist in diesem Falle 14 : 2,4 und kann dadurch bezeichnet werden, dass man sagt, der Nichtzucker betrage 17,1 Proc. vom Zucker. Alle diese Bezeichnungen sind bei Rübensaftuntersuchungen üblich; sie beruhen sämmt-

lich auf dem einfachen Vergleiche zwischen der Aräometeranzeige und der Polarisation.

Die Voraussetzung, unter welcher diese Bestimmungen richtig sind, ist indessen nicht ganz zutreffend; bestimmt man die Trockensubstanz im Safte durch directe Eindickung desselben, so findet man stets eine niedrigere Zahl, als das Saccharometer angiebt: der Nichtzucker, namentlich die Salze weil specifisch schwerer als Zucker, afficiren auch das specifische Gewicht (die Aräometeranzeige) stärker als der Zucker. Da jedoch genaue Bestimmungen der Trockensubstanz für technische Anwendung zu zeitraubend sind, auch das Verhältniss zwischen den richtigen und den Aräometerprocenten für gleichartigen Nichtzucker d. h. bei gleichartigen Säften wenige Unterschiede bietet, so beschränkt man sich in der Regel auf Saccharometerwägung und Polarisation des Saftes und nennt die so gefundenen Zahlen zum Unterschiede von den strengerichtigen: scheinbare Trockensubstanz, scheinbarer Zuckerquotient u. s. w. Da nach dem eben Gesagten das Aräometer höhere Procentzahlen ergiebt, als ein Trockenversuch, so folgt, dass alle mittelst Aräometer gefundenen Saftbezeichnungen einen höheren Gehalt an Nichtzucker, also eine ungünstigere Beschaffenheit angeben, als in der Wirklichkeit stattfindet.

Zur Berechnung der gefundenen Saftzahlen auf die Rübe pflegt man einen Saftgehalt von 95 oder 96 Proc. anzunehmen und hiernach die Reduction auszuführen; in den meisten Fällen begnügt man sich jedoch mit den für den Saft erhaltenen Zahlen. Beim Ankauf der Rüben richten sich rationelle Fabriken in neuester Zeit meistens nach der durch Polarisation und Aräometererwägung ermittelten Saftqualität derselben, obwohl es nicht immer kaufmännisch ausführbar sein wird, den Werth des Saftes als alleinige Norm gelten zu lassen; durchaus fehlerhaft aber ist es, den Werth der Rüben nur nach dem specifischen Gewichte (der „Grädigkeit") des Saftes zu taxiren, oder überhaupt grössere Mengen Rüben ohne jede vorherige Untersuchung ihres Saftes in Arbeit zu nehmen. Die Grenze, wo die Verarbeitung nicht mehr lohnt, ist natürlich eine nach Ort, Zeit und vielen einschlagenden Verhältnissen so verschiedene, dass sich dafür auch nur annähernde Regeln nicht wohl aufstellen lassen; doch kann man annehmen, dass die Rübe nicht mehr zur Zuckerfabrikation mit Nutzen zu verwenden ist, sobald der scheinbare Zuckerquotient ihres Saftes unter 75 Proc. sinkt. Rüben unter 75 Proc. könnten nur in dem Falle noch verarbeitungswürdig sein, wenn zugleich ihr absoluter Zuckergehalt ein sehr hoher wäre; man findet aber meistens neben einem niedrigen Quotienten einen geringen Zuckergehalt, und umgekehrt.

Da die Rüben nur zum kleinsten Theile frisch von dem Felde weg verarbeitet werden können, so muss bei weitem der grösste Theil längere oder kürzere Zeit hindurch aufbewahrt werden.

Dies geschieht allgemein in Haufen, welche etwas in der Erde, zum grössten Theil jedoch über derselben liegen und mit Erde bedeckt sind. Man nennt solche Haufen Mieten und richtet sie auf verschiedene Weise ein. Die Rüben müssen darin nicht allein gegen die äussere Kälte und Nässe, sondern auch gegen die sich in grossen Rübenhaufen bald entwickelnde Wärme geschützt d. h. richtig abgekühlt werden. Diese Wärme hat nämlich nicht allein rasche Blattentwickelung

(„Keimen“), sondern auch eine als Fäulniss auftretende Zersetzung zur Folge. Auch bei den best eingerichteten Mieten beginnt nach einigen Monaten eine Veränderung in der Rübensubstanz, in deren Folge Verminderung des Zuckergehaltes und Verschlechterung der Säfte auch in anderer Beziehung stattfindet, daher ist von der richtigen Behandlung der Rüben in den Miethen der Erfolg der Fabrikation vielfach abhängig [1]). Uebrigens halten sich die Rüben sehr verschieden, sowohl je nach dem Wetter während ihres Wachsthums und bei der Ernte, als auch je nach dem Wetter während der Aufbewahrung selbst, in jedem Falle müssen die Witterungseinflüsse durch möglichst rasches Verarbeiten der Rüben d. h. durch frühen Beginn und frühe Beendigung der Rübencampagne möglichst verringert werden.

Maumené machte daher den Vorschlag [2]), unmittelbar nach der Ernte sämmtliche Rüben zu zerreiben, auszupressen und nun statt der Rüben den Rübensaft zu conserviren mittelst eines Zusatzes von $2^1/_2$ bis 5 Proc. Kalk, welcher den Saft vollkommen frisch und unverändert erhält. Das Verfahren hat jedoch allgemeineren Eingang nicht gefunden, einmal weil es ausser kolossalen Saftcisternen in der ersten Zeit der Fabrikation grossen Aufwand an Reiben, Pressen und Handarbeit erfordert und dann auch, weil die angestellten Versuche günstige Resultate nicht ergeben haben. Bei seinen Untersuchungen über das Verhalten des Rübenbreies zum Kalk [3]) fand Stammer, dass auch der Rübenbrei sich durch Beimischung von Kalk lange Zeit anscheinend frisch und unverändert aufbewahren lasse. Indem er aber den so aufbewahrten gekalkten Brei später einer genaueren und oft wiederholten Untersuchung unterwarf, fand er dass ein Theil des Zuckers auf eine noch nicht näher erklärbare Weise allmälig verschwinde oder doch in einen solchen Zustand übergehe, dass er auf die gewöhnliche fabrikmässig ausführbare Weise nicht mehr gewinnbar sei. Stammer hat solche Untersuchungen später auch für den nach Maumené conservirten Saft angestellt [4]) und auch hier gefunden, dass nach einiger Zeit der Zuckergehalt der Lösung abnimmt und zwar in nicht unerheblicher Weise, dass zwar der Zucker in dem sich bildenden Kalkniederschlage vorhanden ist, daraus aber in der gewöhnlichen Weise nicht gewonnen werden kann.

Wegen der allmälig fortschreitenden Veränderung, welche in den aufbewahrten Rüben stattfindet, muss die Verarbeitung derselben auf einen Zeitraum von 5 bis 7 Monaten beschränkt werden; sie wird bei frühzeitig eintretender Frühlingswärme in den letzten Wochen immer misslicher. Man ist daher schon längst darauf bedacht gewesen, die Rüben im getrockneten Zustande aufzubewahren, um sie unverändert erhalten und das ganze Jahr hindurch verarbeiten zu können, wodurch sich namhafte Vortheile nach allen Seiten hin erwarten liessen. Seit dem Jahre 1837 ist das Verfahren nach den Angaben Schützenbachs vielfach abgeändert und verbessert worden; in den letzten Jahren aber scheinen erhebliche Modificationen nicht stattgefunden zu haben, indem

[1]) Einige in Russland gebräuchliche und von der hier angegebenen abweichende Aufbewahrungsmethoden beschrieb Walkhoff in der Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie Bd. XIV, ebenso in Walkhoff's Rübenzuckerfabrikation, 3. Aufl. S. 164 u. 165. — [2]) Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLVIII, p. 23; Polyt. Centralbl. 1857; S. 21; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXXIII, S. 285. — [3]) Polyt. Journ. Bd. CLXXXV, S. 42 u. 131. — [4]) Polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 131.

die wenigen Fabriken, welche noch darnach arbeiten, dasselbe seit längerer Zeit unverändert beibehalten haben. Auf die Methode der Verarbeitung der getrockneten Rüben kommen wir weiter unten (S. 1122 u. f.) zurück; es ist hier nur der Ort, von dem Trocknen selbst zu sprechen.

Die Rüben werden, nachdem sie von dem anhängenden Schmutze u. s. w. gereinigt sind, auf einer sinnreich construirten Schneidemaschine in parallelepipedische Stücke — Schnitzeln — zerschnitten. Die Maschine besteht aus einem Trichter zum Einwerfen der Rüben und einer darunter horizontal rotirenden mit besonders geformten Messern (Stahlklingen mit zwei, einen rechten Winkel bildenden Schneiden) versehenen Schneidescheibe. Die Rüben dürfen dabei nicht gedrückt und nicht zerquetscht, sondern müssen glatt und scharf abgeschnitten werden.

Die Schnitzeln werden, gleich nachdem sie geschnitten sind, auf den Darren getrocknet. Man wendet zum Heizen meistens Kohks an, die in offenen Feuern in einem grossen gut ziehenden Feuerraum verbrannt werden, über welchem sich in einer passenden Höhe die Drahtgitter befinden, auf denen die Schnitzeln ausgebreitet werden. Ueber diesen ist das Gebäude noch bis zu einer gewissen Höhe fortgeführt, um den Zug, der durch das offene Dach hindurchgeht, zu vermehren. Zugcanäle für warme und kalte Luft erhöhen die Wirkung; die Construction der Feuerungen selbst ist von verschiedener Art. Es kommt bei dieser Schnitzeltrocknung vorzugsweise darauf an, mit dem Brennstoffe den höchsten Effect zu erzielen: deshalb hat die indirecte Heizung bis jetzt kaum Eingang finden können, obwohl die directe Berührung mit den Feuergasen beim Trocknen grosse Vorsicht erheischt, überdies die schweflige Säure, die Theerdämpfe, der Rauch u. s. w. leicht zersetzend auf den Zucker einwirken.

Die Schnitzeln werden so weit getrocknet, dass sie nach dem Erkalten vollkommen hart und brüchig sind; sie müssen dabei weiss erscheinen. Sie haben zum Aufbewahren ein trocknes und luftiges Lager nöthig, da sie sonst leicht feucht und schimmlig werden und durch Umsetzung des Zuckers in Kürze verderben. Auch die Aufbewahrung der Rüben in Form des getrockneten Breies ist versucht und nach vorherigem Kalken derselben ausgeführt worden [1]. (Siehe über die Verarbeitung solchen Breies unten S. 1125).

Wir gehen nunmehr zur Gewinnung des Zuckers aus den Rüben über und werden, um die einzelnen Operationen in möglichster Kürze besprechen zu können, zuerst die Fabrikation des Rohzuckers, dann die Raffinerie desselben und hiernach erst das jetzt immer allgemeiner werdende Verfahren der Saftmelisfabrikation, d. h. die Combination der beiden eben genannten in ein einziges beschreiben. Da die meisten Operationen allen diesen Zweigen der Fabrikation gemeinschaftlich sind, so bringt es die Natur der Sache mit sich, dass dieselben gleich bei der Rohzuckerfabrikation am ausführlichsten besprochen werden und also hier sehr vieles zu erörtern ist, was auch für die beiden anderen Verfahren Geltung hat.

Die Rohzuckerfabrikation bezweckt die Gewinnung des Zuckers aus den Rüben in zwar nicht reiner und namentlich nicht in bestimmt geformter Masse, wohl aber in solcher Reinheit, dass er als verkäufliche Waare dienen und zur Darstellung von reinem weissem

[1]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXXXVIII, S. 138.

bestimmt geformtem Zucker, der sogenannten Raffinade, direct benutzt werden kann. Wir werden sehen, wodurch die verschiedene Reinheit des Rohzuckers, welcher hiernach ein Halbfabrikat ist, bedingt wird und wie es vom Fabrikanten abhängt, denselben bis zum Grade völliger Reinheit zu erhalten; immer aber bleibt ihm durch den Mangel geschlossener Form der Charakter der unvollkommenen Waare und des erst zur Fabrikation des Hutzuckers dienenden Mittelproductes.

Die Rüben werden zunächst von dem anhängenden Schmutz befreit durch Waschen in der Waschmaschine, diese ist ein einfacher hohler Cylinder aus Holzlatten oder durchlöchertem Eisenblech, welcher in einem grösseren Wasserbehälter sich dreht, an der einen Seite die schmutzigen Rüben aufnimmt, an der anderen sie rein auf eine Rinne oder einen Elevator abliefert, der sie nach den Putztischen führt.

Die Reinigung der Rüben von der anhängenden Erde ist nothwendig, weil die Steuer nach dem Gewicht der zu reibenden Rüben erhoben wird, weil Sand und Steine sehr rasch die Reibe stumpf und unbrauchbar machen und aus schmutzigen sandigen Rüben natürlich auch unreine Saftgewinnungsrückstände von geringerem Futterwerthe erhalten werden. Wenn die Rüben vorher auf dem Felde sorgfältig geputzt sind, so ist namentlich bei trockenem sandigem Erdreich die Wäsche fast überflüssig oder doch leicht auszuführen, wogegen nach nassem Erntewetter und bei lehmigem Boden die Reinigung der Rüben oft grosse Schwierigkeiten verursacht.

Der obere Theil der Rübe, der sogenannte Kopf, ist weniger zuckerreich als das Uebrige; er wird daher abgeschnitten, „gekappt" und als Viehfutter verwendet. Der Unterschied zwischen dem Zuckergehalte des Kopfes und dem der Rübe ist nicht so erheblich, wie man vielfach annimmt, und bei mangelhafter Ernte spart man wohl an den Kappen.

Jedenfalls aber müssen beim „Putzen" der Rüben alle grünen Theile und Blattansätze entfernt, sowie faulige Theile ausgeschnitten werden. Letztere zeigen sich — in verschiedenen Jahrgängen verschieden — namentlich bei länger aufbewahrten Rüben, man muss deshalb besonders am Ende der Campagne auf eine sorgfältige Putzarbeit sein Augenmerk richten, weil man sonst häufig schwer zu verarbeitende, dunkel und trübe scheidende Säfte erhält, die, wenn auch ihr Zuckergehalt keine erhebliche Verminderung erlitten hat, doch in Folge ihres Mehrgehalts an zuckerfeindlichen (krystallisationshindernden) Stoffen geringe Ausbeute an krystallisirtem Zucker geben.

Die gewaschenen gekappten und geputzten Rüben kommen in eiserne Handwagen mit Lattenboden, um zunächst behufs der Versteuerung verwogen zu werden[1]).

Für die gebräuchlichsten Arten der Saftgewinnung aus Rüben ist das Reiben derselben d. h. ihre Umwandlung in einen möglichst feinen Brei gemeinschaftlich. Man bedient sich dazu allgemein der Reibmaschinen oder Reiben, welche aus einer hohlen eisernen Trommel oder zwei oder drei an einer Axe sitzenden Eisenscheiben bestehen, deren Umfang mit einer grossen Anzahl von Sägeblättern besetzt ist.

[1]) Die Steuer beträgt in den Zollvereinsstaaten seit der Campagne 1858 bis 1859 $7\frac{1}{2}$ Sgr. vom Zollcentner; sie betrug seit 1853 bis dahin 6 Sgr., nachdem sie von $\frac{1}{4}$ Sgr. im Jahre 1840 auf $\frac{1}{2}$ Sgr. im Jahre 1841, auf $1\frac{1}{2}$ Sgr. im Jahre 1844 und auf 3 Sgr. im Jahre 1850 gestiegen war.

Die Befestigung der letzten geschieht durch Einschieben und Festkeilen mit abwechselnd eingelegten Holzlatten zwischen zwei Nuten. Meistens ist die Breite der Trommel durch einen schmalen platten Reif in zwei Reibeflächen getheilt; stets (mit alleiniger Ausnahme der Robert'schen Reibe, bei welcher die Rüben von oben nur durch ihr eigenes Gewicht an die Trommel gedrückt werden) ist eine mit dem Reibebetriebe zusammenhängende mechanische Vorrichtung (Poussoir) vorhanden, welche die in einen meist seitlich am Reibegestell befindlichen Kasten eingeworfenen Rüben gegen die Reibetrommel drückt.

Die Reibe ist mit einer Haube bedeckt und macht 800 bis 1000 Umdrehungen in der Minute. Im Uebrigen giebt es mancherlei Reibeconstructionen, die namentlich in Bezug auf die Poussoirvorrichtungen verschieden sind. Diese müssen jedenfalls eine Einrichtung haben, um augenblicklich ausser Wirkung gesetzt werden zu können, wenn Steine und dergleichen fremde Körper an die Reibe kommen. Je nach Hubhöhe und Hubgeschwindigkeit der Poussoire und deren Druckkraft, sowie nach Grösse der reibenden Oberfläche und deren mehr oder weniger dichten Besetzung mit Sägeblättern (Armirung) ist natürlich auch die Leistungsfähigkeit der Reiben verschieden; man darf aber im Allgemeinen annehmen, dass man mit einer Reibe bis 1000 Centner Rüben in 22 Stunden verarbeiten kann. Die Qualität des Breies, der Grad seiner Feinheit, ist im Wesentlichen abhängig von der Zahnung der Sägeblätter: lange und schmale Zähne geben gröberen Brei als kurze und breite. Je feiner aber der Brei, desto grösser die Saftausbeute. Ruhiger Umlauf der Reibetrommel und genaue Einstellung der Poussoirs gegen dieselbe verhindern das Hindurchschlüpfen unzerriebener Rübenstückchen (Fladen), welche ein wesentliches Hinderniss für gute Saftgewinnung bilden, indem aus dem unverletzten Zellengewebe nur wenig Saft erhalten werden kann. Der Rübenbrei wird von der Reibe in eine flache darunter befindliche Schale den „Breikasten“ abgeschleudert, um von hier zur Verarbeitung ausgeschöpft zu werden.

Um die Gewinnung des Saftes aus dem Brei zu erleichtern, wird dieser durch Wasserzufluss verdünnt. Zu diesem Zwecke führt aus einem oberhalb des Reibelocals stehenden Wasserbehälter ein Rohr nach jeder Reibe und mündet in eine Oeffnung der Haube; ein Hahn gestattet die Regulirung des Zuflusses. Die Menge ist je nach Umständen verschieden; solche sind vor Allem: die Beschaffenheit des vorhandenen Wassers (Fabriken, welche nur unreines namentlich sehr gypshaltiges Wasser haben, dürfen nur wenig Wasser anwenden), die disponible Verdampfkraft, die Rücksicht auf raschere oder vollkommenere Verarbeitung u. s. w. Man kann annehmen, dass der Wasserzusatz zwischen 18 und 50 Proc. (oft aber auch über 50 Proc.) vom Gewicht der Rüben ausmacht. In neuerer Zeit wird in manchen Fabriken auch statt Wasser ein sehr verdünnter Saft auf die Reibe gelassen (s. S. 1114); in Fällen, wo Wasser gespart werden soll, dürfte sich auch das letzte leichte Absüsswasser der Kohlenfilter dazu verwenden lassen.

Wenn die Reibe lange gearbeitet hat und ihre Wirksamkeit durch Stumpfwerden der Zähne nachlässt, so wird sie meistens umgekehrt, so dass ihre Zähne nun in der entgegengesetzten Richtung mit den Rüben zusammentreffen; dann aber müssen nach kurzer Zeit die Reibeblätter herausgenommen und geschärft werden.

Alle Theile der Reibe: Trommel, Gestell, Poussoirs und Breikasten

müssen häufig gründlich gereinigt werden, da sich sonst in Ecken und Vertiefungen Rübenrückstände festsetzen, welche später sauer werden und dann dem frischen Safte schaden. Man wäscht sie daher bei den regelmässigen Arbeitsunterbrechungen („Schichtenwechseln") mit Wasser ab und übergiesst sie dann noch mit etwas Kalkmilch.

Der von den Reiben gelieferte Brei wird behufs der Saftgewinnung auf verschiedene Weise weiter verarbeitet. Man erhält den Saft daraus durch Pressen, durch Ausschleudern oder durch Maceriren.

Das Pressen ist das älteste und auch jetzt noch am häufigsten angewendete Verfahren. Man benutzt zu der Hauptpressung nur die hydraulischen Pressen. Die Bewegung des Pressstempels erfolgt stets in vertikaler Richtung, von unten nach oben, und wird immer bewirkt durch den Druck zweier hintereinander wirkender Pumpen für jeden Stempel, einer grösseren und einer kleineren. Zu Anfang der Pressung, wo der Brei nachgiebiger ist und den Saft leicht ausfliessen lässt, wirkt die grössere und treibt unter Ausübung geringeren Druckes, den Stempel rasch in die Höhe; wenn aber mit zunehmender Dichte des Breies dessen Widerstand sich erhöht, so kommt der grössere Pumpenstempel ausser Thätigkeit, und der kleinere stärkeren Druck gebende aber den Pressstempel langsamer hebende vollendet die Arbeit.

Die Grösse der Pressplatten wird verschieden genommen; man hat deren von 14 bis zu 24″ Seite. Natürlich ist bei grösserer Pressplatte der Druck, unter sonst gleichen Umständen, auf eine grössere Fläche vertheilt und mithin für eine bestimmte Breifläche geringer. Es ist also, soll ein ebenso hoher Druck ausgeübt werden wie bei kleinen Pressplatten, das Verhältniss zwischen den Durchmessern des Press- und des Pumpenstempels der grössern Platte entsprechend zu vergrössern. (Im Uebrigen haben neuere Versuche gezeigt, dass der im Presscylinder stattfindende und durch directe Messung mittelst eines Hochdruckmanometers zu beobachtende Druck sehr erheblich geringer ist, als der aus den Querschnitten des Pressstempels und des Sicherheitsventils berechnete. Die Abnahme ist wahrscheinlich eine Folge des Reibungswiderstandes in den langen Wasserleitungen u. s. w.). Die grösseren Pressen werden neuerdings entschieden den älteren kleinen vorgezogen und zwar deshalb, weil einestheils die Arbeit verhältnissmässig billiger ist, d. h. mit demselben Aufwande von Handarbeit und Zeit ein grösseres Breiquantum verarbeitet werden kann, anderentheils die an den Presskuchen verbleibenden mit Saft erfüllten Ränder im Verhältniss zur Gesammtfläche der Kuchen geringer sind.

Der Rübenbrei wird behufs der Auspressung in Tücher oder Säcke aus einem ziemlich lockeren Wollengewebe gebracht, in welchen er in einer dünnen Schicht zwischen Eisentafeln von passender Grösse, den Pressblechen, gleichmässig ausgebreitet wird.

Gewöhnlich werden auf den vor den Pressen stehenden mit Eisenschienen und Saftablauf versehenen „Packtischen" Stösse von solchen Breikuchen und Blechen gebildet und diese dann, nachdem sie durch die eigene Schwere sich etwas gesenkt und abgeglichen haben, in die Pressen „eingesetzt". Der Saft läuft an der hinteren Seite der Pressen durch ein Rohr in eine gemeinsame Rinne; die ausgepressten Stösse werden beim Rückgange der Presse „ausgesetzt", die Bleche wieder auf den Packtisch gelegt, die Presstücher ausgeschüttelt und dann ebenfalls wie-

der zum Packtisch befördert, um von Neuen gepackt und eingesetzt zu werden.

Die Rückstände der Pressung heissen Presslinge; sie erscheinen in Gestalt zusammenhängender flacher Kuchen von graulicher Farbe, die sich von den wollenen Tüchern leicht loslösen. Bei der Untersuchung derselben findet man einen Wassergehalt bis zu 70 Proc., woraus man erkennen wird, wie unvollkommen die Saftgewinnung selbst bei den kräftigsten Pressen bleibt. Damit stimmt die Menge der erhaltenen Presslinge überein. Während die Rüben annähernd 95 bis 97 Proc. Saft enthalten, werden in günstigen Fällen 14 bis 16 Proc., meistens aber mehr, gewöhnlich 18 bis 20 Proc. Presslinge erhalten, worin also ein sehr namhafter Antheil des Saftes verbleiben muss. Die jedesmalige Menge Presslinge hängt ausser von der Kraft und Construction der Pressen, auch von der Beschaffenheit der Rübe, der Wirkung der Reibe, dem Wasserzulauf und von der auf das eigentliche Pressen verwendeten Sorgfalt ab. Die gewöhnlichen Angaben über Saftauslieferung beim Pressen sind nur von untergeordnetem Werthe, wenn sie nicht auf der Zuckerbestimmung in dem gewonnenen Safte und in den Presslingen, verbunden mit der Ermittelung der Mengen Saft u. Pressling, wie sie im laufenden Betriebe erhalten werden, beruhen. Berechnungen der Saftlieferung nach kurzen Proben werden selten oder nie durch die Praxis erreicht, auch beziehen sich die gegebenen Zahlen bald auf Procente von der in den Rüben vorhandenen Saftmenge bald auf Procente Rüben — kurz es lässt sich über diesen Punkt nichts allgemein Gültiges angeben. Dabei ist noch zu bemerken, dass die Saftauslieferung auch von der Rübe selbst abhängt und daher in der Regel mit dem Verlauf der Arbeit gegen das Frühjahr hin sich verschlechtert. Die Auslieferung lässt sich durch Vermehrung des Wasserzulaufes nur bis zu einem gewissen Punkte vermehren, da das Wasser nicht eine gleichmässige Verdünnung zu Wege bringt, vielmehr die zuletzt ausfliessenden Saftantheile von grösserem Gehalte sind[1]). Man kann sonach aus der bekannten Auslieferung und einem gegebenen Falle diejenigen Saftausbeuten, welche bei etwa doppeltem oder dreifachem Wasserzulauf erhalten werden, nicht in Voraus berechnen, sondern es giebt auch für diese Frage nur einen Weg zu einer richtigen Antwort, nämlich den, der genauen Messung und Untersuchung des Saftes oder der Presslinge aus einer grösseren Arbeitszeit. Da es nun schwierig ist, die grossen Mengen Saft, wie sie der laufende Betrieb liefert, genau zu messen und ein richtiges Durchschnittsmuster davon herzustellen, so giebt es für die Zuckerfabriken keinen besseren Maassstab für den erreichten Grad der Saftgewinnung, als die Untersuchung und genaue Wägung der Presslinge.

Diese Untersuchung, welche in jeder Fabrik als der Maassstab für gute Arbeit nicht häufig genug geschehen kann, wird auf sehr verschiedenartige Weise ausgeführt. Für den rein technischen Vergleich, wobei es nicht auf absolute Genauigkeit dagegen aufrasche Ausführung ankommt, sind alle jene Methoden verwerflich, welche das Trocknen der Presslinge voraussetzen. Ebenso liefert das vollständige Extrahiren der frischen oder getrockneten Presslinge so verdünnte Lösungen, dass eine Zuckerbestimmung derselben mit grosser Unsicherheit behaftet bleibt, und ausserdem ist jede längere Bearbeitung der zuckerarmen Substanz

[1]) Was beim Auspressen unverdünnten Rübenbreies nicht der Fall ist.

leicht mit Zuckerverlust verbunden. Andere Methoden wie z. B. die welche den zuletzt abgelaufenen Saft als Maass für den zurückbleibenden nimmt, sind in der Fabrik, wo Durchschnitte von einer ganzen Reihe Pressen genommen werden sollen, ganz unanwendbar. Eine allen Erfordernissen genügende Methode ist aber folgende:

Man nimmt von allen Pressen möglichst gleichmässig eine gewisse Menge Presslinge, zerreibt dieselben mit der Hand, um eine Masse zu erhalten, worin Ränder und Mitteltheile der Kuchen richtig gemischt sind, wägt von diesem sorgfältig hergestellten Durchschnittsmuster eine beliebige Menge ab, versetzt sie genau mit dem zweifachen Gewicht kochenden[1]) Wassers, und lässt einige Zeit stehen; man presst dann noch warm mit einer sehr kräftigen Hebel- oder Schraubenpresse aus, polarisirt den erhaltenen Saft und multiplicirt die gefundene Zahl mit 3. Hätte man das dreifache Gewicht Wasser genommen, so müsste man mit 4 multipliciren, um den Zuckergehalt der Presslinge zu erhalten u. s. w. Verfährt man stets genau in derselben Weise, so verschwindet für den Vergleich der Einfluss der bei einem so schnellen Verfahren unumgänglichen Fehler.

Nach dem eben Gesagten ist es unnöthig Angaben über den Zuckergehalt der Presslinge zu machen, weil es zu weit führen würde, wenn wir, wie doch nothwendig wäre, alle Umstände angeben wollten, unter denen diese einzelnen Zahlen erlangt wurden.

Der Zuckergehalt der Presslinge ist aber im Allgemeinen ein solcher, dass es ein sehr natürliches Bestreben war, den selbst bei starkem Wasserzulauf grossen Zuckerverlust bei nur einmaligem Pressen zu vermindern. Man findet daher in den meistem Fabriken zweimaliges Pressen. Am einfachsten geschieht dies in der Weise, dass man die aus der ersten (Haupt-) Presse genommenen Kuchen zu zwei und zwei von Neuem in andere meist etwas kräftiger wirkende (Nach-) Pressen einsetzt und so noch einen gewissen Antheil zurückbleibenden Saftes gewinnt. Das hierbei eine Zeit lang üblich gewesene Benetzen der Presskuchen hat man wieder aufgegeben, wie überhaupt dieses einfache Nachpressen nicht mehr sehr verbreitet ist. Besser ist sorgfältiges Vorpressen: den stark mit Wasser verdünnten Brei presst man zunächst in eigenen weniger kräftigen Pressen, die durch directen Dampf oder mit der Hand bewegt werden, und gewinnt so einen grossen Antheil Saft; die Kuchen werden dann in sehr kräftig und langsam wirkenden Pressen, welche von den schon ziemlich dünn gewordenen viele aufnehmen und daher lange Zeit unter Druck stehen bleiben können, vollends ausgepresst.

Es ist aber bei genauer Untersuchung der nach dem einen oder anderen Verfahren entfallenden Presslinge klar, dass ein namhafter Verlust an Saft, d. h. also an versteuerten Rüben bei allen stattfindet. Man ist daher schon früher darauf gekommen, die Presslinge der Hauptpressen mittelst einer eigenen Reibe nochmals zu zerkleinern, mit Wasser zu mischen und nochmals auszupressen. Das Verfahren wurde aber wieder verlassen, weil man einerseits die Verderbniss der erhaltenen dünnen Säfte fürchtete, andererseits keine ganz passende Maschine

[1]) Nimmt man kaltes Wasser, so findet die Vermischung mit dem noch vorhandenen Saft so ungleich statt, dass man bei recht kräftigem Auspressen des Gemisches sehr wohl die Zunahme des Saftgehaltes mit zunehmender Pressung beobachten kann, woraus die Unzuverlässigkeit der Ermittelung folgt. Bei heissem Wasser ist dies nicht der Fall und die begangenen Fehler heben sich grösstentheils gegenseitig auf.

zum Zerkleineren und Verdünnen der Presslinge besass und endlich die Verarbeitung der dünnen Säfte zu viel Wärme in Anspruch nahm.

Durch wiederholte Versuche in grösserem Maassstabe, welche durch die Erfahrungen bei der Maceration und dem Ausschleudern des Saftes bestätigt wurden, ist man aber von jener Ansicht über die leichte Verderbniss der dünnen Säfte mehr zurückgekommen[1]; ferner ist eine Maischmaschine zum Zerkleineren der Presslinge und vollkommenen Mischen derselben mit Wasser, nach vielfacher Erfahrung als in jeder Beziehung befriedigend empfohlen[2], und endlich ist auch der letzte Einwurf, betreffend die zu grosse Verdünnung des gewonnenen Saftes, durch eine Modification des ganzen Verfahrens[3]) beseitigt worden.

Das Verfahren, wie es hiernach mehr und mehr Eingang gefunden[4], ist Folgendes: Der Brei wird sorgfältig ausgepresst — am besten mit Handvorpressen und grossen Hauptpressen — die Presslinge dann mit möglichst viel (etwa ihrem $1\frac{1}{2}$- bis 2fachen Gewichte) Wasser in der dazu eigens eingerichteten Schlickeysen'schen Maischmaschine gemaischt, der erhaltene sehr gleichförmige und überall gut mit Wasser durchdrungene Brei mit kräftigen Nachpressen ausgepresst, und der hier ablaufende dünne Saft, welcher ein Gewicht von $2\frac{1}{2}$ bis $3\frac{1}{2}$ Proc. Balling zu zeigen pflegt, statt Wasser auf die Reibe fliessen gelassen, wo er den Rübenbrei so verdünnt, dass schon die erste Auspressung ein besseres Resultat als gewöhnlich liefert. Hierdurch wird die zu verdampfende Wassermenge gegen die beim gewöhnlichen Wasserzulauf vorkommenden nicht vermehrt, wohl aber die Ausbeute sehr erhöht, wie sich aus dem Vergleich ergiebt[5].

Im Vergleich zu dem Mehrgewinn ist die Verdünnung des so erhaltenen gleichförmig von den Hauptpressen abfliessenden Saftes (die gesammte Nachpressensaft-Menge soll auf der Reibe verbraucht werden) eine unbedeutende, die Verdampfung desselben beansprucht daher nicht mehr Dampf als sonst. In keinem Falle hat man eine Verderbniss des dünnen Saftes zu fürchten, wenn man darauf achtet, dass derselbe nicht warm wird (er muss daher nicht mit Dampf sondern mit Luftleere gehoben werden), dass die betreffenden Gefässe und die Maischmaschine zuweilen geleert und dann mit Kalkmilch gereinigt werden, und dass der dünne Saft niemals eine ausgesprochene saure Reaction zeigt, weshalb man der Vorsicht halber zweckmässig in bestimmten Zeiträumen geringe Mengen Kalkmilch zugiebt, so dass der auf die Reibe laufende Saft stets schwach alkalisch erscheint.

Da man es bei diesem Verfahren in der Hand hat, durch Vermehrung des Wasserzulaufs zur Maische u. s. w. den Saftgewinn zu erhöhen, dieser auch wesentlich von der Kraft der Nachpressen und der Sorgfalt bei ihrer Bedienung abhängt, so lässt sich keine bestimmte Zahl für den noch in den Presslingen verbleibenden Zucker, der überdiess auch von der Qualität der Rüben abhängig ist, geben; auch hier

[1]) Siehe Stammer, »Ueber die Veränderlichkeit der verdünnten Rübensäfte etc.« Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 215 ff. — [2]) S. Jahresber. f. Zuckerfabrikation von Scheibler und Stammer Bd. I, II, S. 152. — [3]) Stammer, a. a. O., S. 220. — [4]) Man sehe u. A. d. Bericht über die Generalversammlung des Rübenzuckerfabrikations-Vereins in der Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie Bd. XIII, S. 183 ff. — [5]) Man sehe hierüber die specielle Arbeit Stammer's in Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXX, S. 126 ff., sowie den oben angeführten Artikel.

ist eine sorgfältige Controle der Arbeit durch Presslinguntersuchungen zu empfehlen.

Die Rübenpresslinge werden als ein geschätztes Viehfutter verwerthet, so zwar dass Landwirthe nur dann ihre Rübenernte an Zuckerfabriken zu verkaufen pflegen, wenn sie eine entsprechende Menge Presslinge zurückerhalten, dass auch nur unter dieser Voraussetzung der Rübenbau ein in allen Verhältnissen zu empfehlender ist. Ebenso werden die beim Putzen der Rüben abgeschnittenen Köpfe oder Kappen im frischen Zustande, oder besser nach vorherigem Kochen als Viehfutter benutzt. Die Presslinge bringt man, um sie das ganze Jahr über zu haben, bisweilen unter Zusatz von Häcksel, Salz u. s. w. in besondere Gruben — „Mieten“ —, worin sie festgestampft — „eingemietet“ — werden; sie gehen alsbald in Gährung über und nehmen einen angenehm säuerlichen Geruch an. Man glaubte vielfach, dass die Presslinge, welche durch zweimaliges Pressen, unter Zerkleinerung der ersten Presslinge — nach dem zuletzt beschriebenen Verfahren — erhalten werden, wegen des zu geringen Zuckergehaltes zu dieser Gährung unfähig seien und daher einen geringeren Werth als Futter hätten, sich auch schlecht aufbewahren liessen. Der Zuckergehalt ist aber immer noch hinreichend, um die gewünschte Umsetzung hervorzurufen und die Erfahrung hat gezeigt, dass eine solche Befürchtung durchaus unbegründet ist.

Ein beim Pressen sehr wesentlicher Umstand ist die richtige Behandlung der Presstücher. Diese müssen alle 12 Stunden aus dem Betriebe genommen und mit grosser Sorgfalt gereinigt werden, da sie sonst durch Versetzen der Oeffnungen mit Schleim schmierig und undurchlassend werden. Das Reinigen muss mit der grössten Sorgfalt geschehen; die geringste Menge im Gewebe zurückbleibender Stoffe bildet den Keim zu rascherem Verschmieren und es kann unter Umständen dadurch auch der gesammte Saft eine sehr nachtheilige Veränderung erleiden, besonders wenn der in den Tüchern gebliebene Saft sauer geworden ist.

Die Reinigung ist eine rein mechanische mit Hülfe von kaltem und heissem Wasser. Man wendet Handwäsche und Walken verschiedener Art meist Beides verbunden an, und benutzt in vielen Fabriken das heisse Condensationswasser von dem Kochapparat dazu.

Mancherlei Zusätze, welche man versucht hat, um den Schleim leichter zu entfernen, haben keinen sicheren Erfolg gehabt; am besten dürfte sich vielleicht Pfeifenthon (Walkererde) empfehlen. Ist bei etwas verdorbenen Rüben der Schleim besonders schwierig zu entfernen, so muss die Reinigung öfter und sorgfältiger geschehen.

In Folge des starken auf den Brei ausgeübten Druckes erleiden die Presstücher eine sehr bedeutende Abnutzung. Sowohl hierdurch, als wegen des hohen Anlagecapitals und der sich immer wiederholenden Reinigungskosten, bilden die Tücher einen der Hauptübelstände des Pressverfahrens, und es sind schon zahlreiche Versuche, jedoch bis jetzt ohne Erfolg, gemacht worden, den Brei ohne Tücher auszupressen.

Bei dem Waschen der Tücher geht jedesmal eine nicht unbeträchtliche Menge Saft, mit welchem sie imprägnirt sind, verloren. Man kann sich leicht durch eine Wasserbestimmung, da der Gehalt des zuletzt hindurchgegangenen Saftes bekannt ist, über die Grösse des so verursachten Verlustes Gewissheit verschaffen. Wo die Presslinge mit Wasser gemaischt werden, kann man diesen Verlust dadurch vermindern, dass

man die Presstücher der Hauptpressen unmittelbar vor dem Waschen noch einmal in den Nachpressen dienen lässt; es geht dann in sämmtlichen Presstüchern nur ein sehr verdünnter Saft verloren [1]. In jüngster Zeit ist von Walkhoff ein neues Verfahren empfohlen worden [2], welches den in den Presslingen enthaltenen Saft auf andere Weise als durch Maischen und Pressen gewinnen lässt. Die Presslinge werden nämlich trocken zerkleinert und dann in einem besonderen Auslaugeapparat mittelst Wasserzufluss unter Druck ausgelaugt.

Die zweite Methode der Saftgewinnung ist das Ausschleudern oder Centrifugiren des Breies. Schon vor längerer Zeit wurde diese Gewinnungsart des Saftes von Schöttler in Magdeburg versucht, scheiterte aber an der Unvollkommenheit der damals benutzten Maschinen. In neuerer Zeit sind die Versuche durch Frickenhaus zu einem besseren Erfolge geführt und von Fesca die Maschinen zuerst in solcher Vervollkommnung construirt worden, dass das Ausschleudern des Rübenbreies jetzt mehr und mehr Verbreitung findet. Man fürchtete lange, dass die sehr bedeutende Vertheilung, welche der Saft beim Durchdringen durch die Trommelsiebe erfährt, und die dadurch bedingte sehr vermehrte Berührung mit der Luft demselben schaden könnte; auch hielt man den beim Ausschleudern sich stets in grosser Menge entwickelnden Schaum für nachtheilig. Directe Versuche haben aber gezeigt [3], dass diese Befürchtungen nicht gegründet sind, dass selbst sehr verdünnte Säfte unter normalen Verhältnissen vielfache Berührung mit der Luft ohne Nachtheil vertragen.

Im Allgemeinen sind die Centrifugen oder Schleudermaschinen, welche zur Saftextraction benutzt werden, von derselben Einrichtung wie die schon früher in Zuckerfabriken zum Trennen des Zuckers vom Syrup angewendeten; man giebt ihnen immer die auch bei Syrupschleudern jetzt gebräuchliche Einrichtung des Getriebes von unten, so dass die obere Oeffnung der Trommel ganz frei liegt und nicht durch die sonst nothwendig daselbst befindlichen Maschinentheile beengt ist. Es bedingt das eine besondere Construction der die Trommel und deren Axe tragenden und führenden Theile, welche in verschiedener Weise ausgeführt werden [4]. Die Siebtrommel hat etwa 3′ Durchmesser und besteht aus durchlöchertem Eisenblech, welches mit zwei Sieben aus Messingdraht, einem gröberen und einem feineren bedeckt ist. Der Mantel besteht ebenfalls aus Eisenblech und ist der bequemeren Reinigung wegen so eingerichtet, dass er aus der unteren gusseisernen Schale leicht herauszunehmen ist.

Die Centrifugen werden reihenweise aufgestellt; über denselben läuft auf einem Schienenstrang ein grosser Trichter, der unten mit einem Schieber verschliessbar ist und so viel Brei von der darüber stehenden Reibe empfängt, wie zur Beschickung einer Trommel gehört. Dieser wird nun durch Oeffnen — „Ziehen“ — des Schiebers in die in Bewegung befindliche Schleuder gelassen, legt sich ringsherum gleichmässig an die Wand der Trommel und verliert hier durch die Centrifugalkraft den grössten Theil seines Saftes. Da aber auch bei

[1]) Siehe Stammer, Dingl. polyt. Journ. 2. Octoberheft 1863. — [2]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie Bd. XII, S. 499; Bd. XIV, S. 89 ff.; Journ. des fabr. de sucre 1864, Nr. 49. — [3]) U. a. die von Frank, Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie Bd. XI, S. 152. — [4]) Zeichnung u. Beschreibung derselben s. u. a. in Otto's Lehrb. d. Landwirthschaftl. Gewerbe Aufl. V, S. 172 ff.

bedeutender Geschwindigkeit der wirksame Druck auf die an der Trommelwandung lagernde Breischicht nicht gross genug ist, um allen Saft zu gewinnen, so verdünnt man den Brei auf der Reibe durch starken Wasserzulauf und wäscht oder „deckt“ ihn durch einen gegen den Brei während des Umlaufes gerichteten Wasserstrahl aus. Die Menge des hierbei angewendeten Wassers ist ebenso wie die Beschickung jeder Trommel genau bestimmt, und es stehen dazu ausgemessene Wassergefässe über dem Schleuderraum, von welchen Schläuche nach den einzelnen Trommeln gehen [1]).

Die Menge Saft, welche man durch Ausschleudern gewinnen kann, ist für gleiche Beschaffenheit der Rüben abhängig von der Kraft der Schleudern (also namentlich von der Geschwindigkeit der Umdrehung) von der sorgfältigen Arbeit und von der Menge des zugesetzten Wassers.

Die Geschwindigkeit der Trommel beträgt in der Regel 1000 bis 1200 Umdrehungen in der Minute, die Füllung 150 bis 200 Pfd., die Leistungsfähigkeit für jede Schleuder 80 bis 100 Ctr. Rüben in 22 Stunden. An Wasser pflegt man ausser der 20 bis 35 Proc. betragenden Menge, welche auf die Reibe läuft, noch 40 bis 60 Proc. zum Decken zu verwenden. Da hiervon der Saftgewinn wesentlich bedingt wird, so giebt nur die Verdampfkraft der Fabrik die Grenze, bis zu welcher die sehr erhebliche Verdünnung des Saftes ausgedehnt werden kann.

Man erkennt aus dem Gesagten, dass das Ausschleudern sich von dem Auspressen wesentlich dadurch unterscheidet, dass es mehr Maschinenarbeit, das Pressen mehr Handarbeit voraussetzt. Bei den Centrifugen sind alle jene Unannehmlichkeiten, welche durch die Presstücher herbeigeführt werden, vermieden, und weit weniger Arbeiter nöthig. Dagegen erheischt das Centrifugiren eine unausgesetzte Aufmerksamkeit und genaue Controle. Durch unachtsames Arbeiten kann viel Zucker in den Rückständen bleiben, weshalb diese sehr häufig zu untersuchen sind. Hierin liegt ein wesentlicher Unterschied von dem Pressverfahren: ist bei diesem einmal Alles in richtiger Ordnung, so wird auch durchweg eine constante Saftausbeute erhalten, welche nicht, wie bei den Ausschleudern, unmittelbar von der Sorgfalt der Arbeiter abhängt. Auch die Instandhaltung der Maschinentheile erfordert Aufmerksamkeit, und die Reinlichkeit der Siebe sowohl wie der Centrifugen-Mäntel darf nicht vernachlässigt werden.

Die Schleuderrückstände sind viel wasserhaltiger als die Pressrückstände. Ihre Menge und Gehalt wechselt begreiflich bedeutend; man kann 30 Proc. als zumeist entfallend annehmen; hiervon sind natürlich 25 bis 26 Thle. Wasser oder verdünnter Saft. Man hat dieses Verhältniss bei der Untersuchung der Rückstände, welche auch hier das richtige Maass für die Saftauslieferung bietet, wohl zu berücksichtigen. Die Angaben über den beim Ausschleudern verloren gehenden Saftantheil gehen so weit auseinander, dass es unmöglich ist, dafür annähernde Mittelzahlen aufzustellen. Dies ist um so natürlicher, als die Ermittelungen meist bei besonders sorgfältiger Arbeit geschehen und daher nicht die Zahlen ergeben, wie sie für den laufenden Betrieb Geltung haben;

[1]) Ueber den Gehalt des in verschiedenen Stadien der Arbeit gewonnenen Saftes sind von Jljenkoff Versuche ausgeführt worden. Jahresbericht f. Zuckerfabrikation von Scheibler und Stammer Bd. I, II, S. 329; Dingl. polytechn. Journ. Bd. CLXI, S. 420. Polyt. Centralblatt 1861, S. 1626. Wagner, Jahresber. f. Technologie 1861, S. 371.

man kann aber annehmen, dass das Ausschleudern zwar mehr Saft liefert als das einfache oder doppelte Pressen ohne Zerkleineren und Maischen der Presslinge, dass aber der Zuckerverlust für Ausschleudern demjenigen für Pressen, Maischen und Nachpressen ziemlich gleich steht, wobei natürlich für die Schleudern ein weit grösserer Wasserverbrauch angenommen werden muss und daher auch viel dünnere Säfte entstehen. Bei einem Wasserverbrauch von weniger als 60 bis 70 Proc., sowie bei weniger sorgfältiger Arbeit kann man dagegen auf geringere Ausbeute für die Centrifugen als bei dem bezeichneten Pressverfahren rechnen. Wegen der grossen Masse des in den Saft eingehenden Wassers kommt dessen Beschaffenheit beim Schleuderverfahren sehr in Betracht, und man trägt daher in Fällen, wo das Wasser z. B. viel Gyps enthält, mit Recht Bedenken, das Centrifugalverfahren einzuführen, ungeachtet die beiden Umstände: geringerer Menschenbedarf und Ersparung der Tücher sehr zu seinen Gunsten sprechen, gegen welche die Bedingungen der grösseren Betriebs- und stärkeren Verdampfkraft als zurückstehend betrachtet werden.

Man fürchtete anfangs, dass die Schleuderrückstände wegen ihres hohen Wassergehaltes (83 bis 85 Proc.) sich weniger zur Verfütterung eignen würden als die Presslinge. Allein es hat sich gezeigt, dass sie sich ziemlich ebenso verwerthen und aufbewahren lassen, dass sie vom Vieh gern gefressen werden und man sie noch leichter mit dem übrigen Futter mischen kann.

Ob eine Combination des Schleuder- und des Pressverfahrens etwa in der Weise ausführbar und vortheilhaft wäre, dass man die Presslinge der Hauptpresse mit viel Wasser maischte, dann statt sie nachzupressen, centrifugirte, oder dass man zuerst ausschleuderte und dann nachpresste, scheint noch nicht versucht zu sein, dürfte aber doch Manches für sich zu haben; in beiden Fällen wäre der dünnere Saft statt Wasser auf die Reibe zu lassen und im letzteren Falle auch zum Ausdrücken in den Schleudern zu benutzen.

Wir haben endlich die Saftgewinnung mittelst Maceration zu betrachten. Man unterscheidet die Maceration des Breies und die der Rübenschnitte, und zwar sowohl der grünen wie der getrockneten.

Maceration des Rübenbreies. Die Construction des Apparates für die „grüne“ Maceration (im Gegensatz zur „trockenen“ Maceration) des Breies rührt von Schützenbach her. Dieser Apparat besteht aus einer Anzahl runder gusseiserner Gefässe, die terrassenförmig in einer Reihe stehen und 2 Fuss und darüber Höhe, bei 3 Fuss und mehr Durchmesser haben. Jedes Gefäss ist unten mit einem Abflussrohre versehen, welches einestheils durch einen Schieberhahn den Abfluss bewirkt, andrerseits durch ein aufgesetztes Rohr — den Uebersteiger — mit einem einfachen Ventil das Ueberfliessen der Flüssigkeit eines jeden Behälters in den nächst tiefer stehenden vermittelt. Ueber dem Boden liegt ein dicht anschliessendes Sieb aus Messingdraht und einige Zoll unter dem oberen Rande ein leicht herauszunehmender durchlöcherter eiserner Siebdeckel, etwas über diesem mündet das Uebersteigerohr des zunächst höher stehenden Gefässes. Ueber den ganzen Apparat erstreckt sich eine Welle, von welcher aus die in jedem Gefässe befindlichen, leicht auszulösenden Rührwerke bewegt werden. Diese bestehen aus eisernen Armen mit senkrechten Leisten, die zwischen ähnlichen von dem Siebdeckel herabre-

chenden hindurchgehen, ausserdem aus Bürsten, welche sowohl das untere wie das obere Sieb bestreichen und frei von Fasern halten.

Jedes Gefäss hat ferner ein Wasserrohr mit Hahn und eine weite dicht verschliessbare Oeffnung zum Entleeren des ganzen Inhaltes, welche nach einer an der hinteren Seite gelegenen Abflussrinne führt. Um einen Kreislauf durch den ganzen Apparat herzustellen, d. h. also um den Saft aus dem untersten in das nächstfolgende Gefäss, nämlich das obere der Reihe zu schaffen, mündet das Uebersteigerohr des unteren Gefässes in ein Rohr, welches nach einem unterhalb des obersten befindlichen Behälter führt, aus welchem eine von der gemeinschaftlichen Welle bewegte Pumpe den Saft auf den Siebdeckel des letzteren schafft.

Ursprünglich enthielt der Apparat zwölf Gefässe; um jedoch bei stärkerer Arbeit nicht gehindert zu sein, stellt man jetzt meist 15 oder 16 auf und macht dieselben so gross, dass ein Apparat etwa 800 Ctr. Rüben in 22 Stunden verarbeiten kann, (früher nur 500 bis 600 Ctr.).

Die Arbeit geschieht nun so, dass der Rübenbrei unter langsamem Umrühren (20 bis 25 Umdrehungen des Rührwerks in der Minute) einige Zeit mit Wasser vermischt bleibt und so ausgelaugt wird. Von jeder abgemessenen Breimenge, wie sie der Reihe nach in jedes Gefäss kommt, wird nun eine genau bestimmte Menge des verhältnissmässig concentrirten Saftes abgelassen, der abfliessende verdünntere dient zur Extraction des Breies im nächst folgenden Gefäss u. s. w. Es fliesst also nur auf den ältesten am meisten ausgelaugten Brei reines Wasser, zum Auslaugen aller anderen weniger erschöpften Breimengen wird der verdünnte Saft von dem vorhergehenden Gefässe genommen. Concentrirter Saft fliesst nur von dem jüngsten zuletzt mit Brei beschickten Gefässe ab. Wenn der Apparat z. B. zwölf Gefässe enthält, so sind davon, wenn einmal das Ganze im regelmässigen Betriebe ist, neun im Gebrauche, ein zehntes wird entleert. Von diesen neun erhält das älteste am längsten im Gange befindliche Gefäss frisches Wasser, und giebt einen sehr verdünnten Saft an das folgende ab, aus dessen schon weniger erschöpftem Breiinhalte dann ein etwas schwererer Saft nach dem folgenden Gefässe überfliesst, und so fort bis zum neunten, wo der aus den acht vorhergehenden kommende dünnere Saft durch die erste Auslaugung des frischen (meist ohne Wasser zerriebenen) Breies die höchste Concentration erhält. Von hier wird nach kurzem Umrühren eine durch ein Messgefäss bestimmte Menge Saft „abgezogen", und der später kommende Saft auf das folgende also zehnte Gefäss, nachdem dies mit frischem Brei beschickt ist, übersteigen gelassen. Dann wird das erste Gefäss „abgestellt", das Wasser auf dem bisher zweiten nunmehr ersten Gefäss angelassen, jenes entleert u. s. w.

Den wesentlichsten Einfluss auf den Erfolg hat das Verhältniss zwischen der jedesmal eingefüllten Brei- und der abgezogenen Saft-Menge. Je mehr Saft von der gleichen Breimenge genommen wird, desto vollkommener ist die Extraction, desto verdünnter aber auch der Saft.

Wie bei dem Schleudern ist auch bei diesem Verfahren die sorgfältigste Arbeit erforderlich, und wie dort, so hat auch hier jeder Mangel an Aufmerksamkeit oder pünktlicher Ausführung der einzelnen Manipulationen einen Zuckerverlust zur Folge, so dass in dieser Beziehung ziemlich alles dasjenige Geltung hat, was bei dem Centrifugalverfahren gesagt worden ist. Auch hier spricht die Verminderung der Handarbeit

und der Wegfall der Presstücher u. s. w. sehr für das Verfahren, welches sich besonders für kleinere Fabriken eignet, die mit einem Apparate ihren Bedarf verarbeiten und der Arbeit alle erforderliche Aufmerksamkeit schenken können. Es ist dabei noch besondere Sorgfalt auf Entfernung der von dem Safte stets mit fortgeführten Fasern zu verwenden. Diese üben weiterhin einen so schädlichen Einfluss auf den Saft aus (indem sich durch die Gegenwart des Kalkes Pectinverbindungen bilden), dass man besondere Vorkehrungen zu ihrer Abscheidung zu treffen genöthigt ist. Dieser Umstand, wie auch die Nothwendigkeit der häufigen Reinigung aller Gefässe und Geräthe und die sehr erhebliche Verdünnung des Saftes sind die Hauptmängel des Verfahrens. Die bei der Maceration resultirende Saftausbeute lässt sich nur nach dem Grade der Verdünnung des durchschnittlich erhaltenen verdünnten Saftes gegenüber dem reinen Rübensaft ermessen. Ein Haupthinderniss für die Erschöpfung, von welcher man glauben sollte, dass man sie ganz beliebig weit treiben könnte, besteht darin, dass die Rübenfaser bei der Maceration aufquillt und eine grosse Menge Wasser aufsaugt; denn wenn der Brei, wie er aus dem ältesten Gefässe abfliesst, freiwillig auf einem Siebe abgetropft ist, so enthält der Rückstand weit mehr Wasser, als der ursprüngliche frische Brei; es ist klar, dass dieser Umstand die Extraction sehr erschweren muss, da er zeigt, wie schwierig die letzten verdünnten Saftantheile sich verdrängen lassen. Dazu kommt, dass man für diese Maceration den Brei nicht so fein reiben darf, wie es sonst geschieht, dass man vielmehr Reiben mit eigens grob geschnittenen Zähnen dazu anwenden muss. Die so erhaltenen gröberen Stückchen lassen aber den Saft natürlich noch weit langsamer entweichen.

Auch hier kann nur die genaueste Untersuchung der Rückstände lehren, wie weit die Extraction fortgeschritten ist, und zwar muss sich dieselbe auf den Gesammtrückstand, Wasser und Brei, erstrecken, welchen die Gefässe liefern. Man hat also den Brei, wie er aus denselben herausfliesst, ohne ihn vorher abtropfen zu lassen, auszupressen und dann Presslinge und abgepressten dünnen Saft zu untersuchen. Da letzterer in grosser Menge erhalten wird, so ist die genaueste Zuckerbestimmung nothwendig, welche nur dadurch richtig erhalten werden kann, dass man den dünnen Saft im Wasserbade sehr weit abdampft. Der durch Polarisation ermittelte Zuckergehat des concentrirten Saftes, berechnet auf die ganze Menge des von dem Breie abgepressten dünnen Saftes und reducirt auf die Rübenmenge oder auch auf die Presslinge, wird dann, wenn man noch den Zuckergehalt dieser letzteren selbst hinzufügt, einen richtigen Einblick in den wirklichen Zuckerverlust geben und zugleich darthun, wie irrthümlich eine Bestimmung etwa nur nach dem Gehalte der Presslinge oder gar nach der Anzeige des abfliessenden Saftes am Saccharometer sein würde. Genauer Vergleich des untersuchten Breies mit dem entsprechenden ursprünglichen Rübengewichte ist natürlich Bedingung. Man giebt sich gerade bei dieser grünen Maceration vielfach irrigen Vorstellungen in Bezug auf die erreichte Saftausbeute hin, die nur in ungenauen Untersuchungen ihre Veranlassung haben, welche um so häufiger zu Grunde gelegt werden, als das ganz abnorme Verhältniss zwischen Faser und der Menge des von ihr zurückgehaltenen sehr verdünnten Saftes bei diesen Rückständen nur zu leicht übersehen wird, und man

eine genaue Zuckerbestimmung bei so sehr verdünnten Lösungen nur nach gehöriger Concentration im Wasserbade ausführen kann.

Diese Verdünnung ist auch die nahe liegende Ursache, weshalb die Maceration die Pressen nicht ganz entbehren kann, und warum also auch die Presstücher mit einem grossen Theile der denselben anhaftenden Uebelständen nicht ganz in Wegfall kommen. Die Macerationsrückstände können nämlich wegen ihres hohen Wassergehaltes weder unmittelbar verfüttert noch aufbewahrt werden und bedürfen daher, auch nach dem Ablaufenlassen des Wassers auf einem dazu vorhandenen Siebe, der Auspressung. Hierzu werden hydraulische Pressen angewandt, die aber natürlich nicht so stark zu pressen brauchen wie beim Pressverfahren, und deren also weniger vorhanden sind.

Im Allgemeinen kann man von der Ausbeute der grünen Maceration sagen, dass sie bei sorgfältiger Arbeit und hinreichendem Wasserzufluss derjenigen etwa gleich steht, welche durch doppeltes Auspressen mit Presslingenmaische erreicht wird, dass sie also erheblich grösser ist als beim einfachen Pressen, dass sie aber auch bei unaufmerksamer Arbeit leicht unter diese letztere herabsinken kann.

b. Maceration der frischen sogenannten grünen Rübenschnitte. Von den verschiedenen Methoden, welche man zur Auslaugung von Rübenschnitten im frischen Zustande theils angewandt theils nur in Vorschlag gebracht hat, kann hier nur diejenige besprochen werden, welche allein von allen eine grössere und dauerndere Anwendung und zwar vorzugsweise in der Robert'schen Fabrik in Selowitz in Mähren gefunden hat. Die Rüben werden mit derselben Maschine geschnitten und auch in denselben Apparaten ausgelaugt, welche für die trockenen Schnitzeln benutzt werden (s. S. 1108), und es findet auch dasselbe Princip der continuirlichen Arbeit auf die Extraction Anwendung, nur entfällt ein bei weitem leichterer Saft, da derselbe um 1 bis 2 Proc. schwächer als der eigentliche Rübensaft ist.

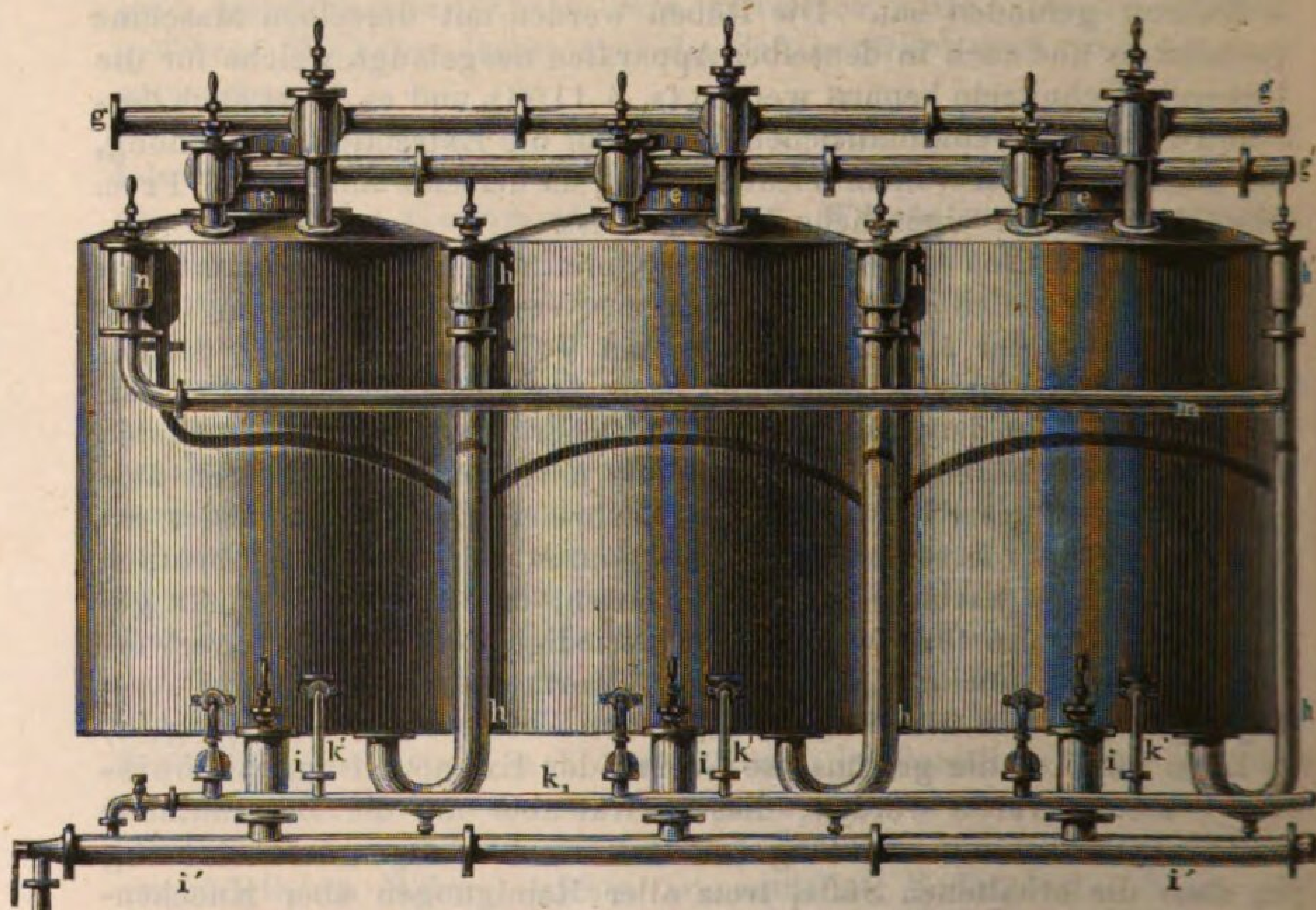
Das Verfahren bietet vor allen anderen die grössten Vortheile in Bezug auf Wohlfeilheit der Extraction, Wegfall des grössten Theils der Hand- wie der Maschinenarbeit, und Vollkommenheit der Saftgewinnung. Ein einziger Uebelstand ist es aber, welcher seiner Verbreitung hindernd in den Weg tritt und welcher sogar in der genannten Fabrik das Verfahren nur in Verbindung mit dem Pressverfahren ausführen lässt. Dieser besteht in der abnormen Beschaffenheit des erhaltenen Saftes: derselbe zeigt in der ganzen Verarbeitung namentlich beim Kochen so nachtheilige Eigenschaften, dass es bis jetzt nicht gelingen wollte, ihn für sich allein in befriedigender Weise zu verwerthen. Es ist anzunehmen, dass auch der Vortheil der vollständigen Auslaugung der Rüben hierdurch zum grossen Theil wieder verloren geht. Es kann nämlich die gewünschte Grenze der Extraction nur mit heissem Wasser erreicht werden; dieses wirkt aber auf die Bestandtheile des Rübenmarkes unter Bildung von Pectinverbindungen so nachtheilig ein, dass die erhaltenen Säfte, trotz aller Reinigungen über Knochenkohle, so wie aller schon versuchter Zusätze u. dergl. sich schliesslich kaum verkochen lassen. Nimmt man kaltes Wasser, so findet eine derartige Verunreinigung des Saftes allerdings nicht statt; es ist aber unmöglich, auch bei der ausgedehntesten Auslaugung eine befriedigende Saftausbeute zu erzielen, indem die Schnitzeln stets im Innern wechselnde Mengen davon zurückhalten. Sollte es gelingen, die Vorzüge

der kalten und der heissen Extraction der grünen Rüben zu einem Verfahren zu vereinigen, so würde eine solche alle anderen Methoden verdrängen müssen, indem unter diesen Umständen der Fabrikbetrieb die grösste Ausdehnung ohne alle die Schwierigkeiten erfahren könnte, welche den jetzigen Methoden anhaften und damit zugleich eine wirklich vollkommene Saftgewinnung verbunden wäre. Vor der Maceration des frischen Breies in den oben beschriebenen Schützenbach'schen Apparaten hat die Verarbeitung grüner Schnitzeln in dem hier in Rede stehenden grossen Macerationsapparat (s. u.) den wesentlichen Vortheil, dass damit bei weitem grössere Massen in viel rascherer und weniger Arbeit und Aufmerksamkeit erfordernder Weise, so wie auch bei weitem vollständiger extrahirt werden können.

Stammer[1]) hat ausgedehnte Versuche über die grüne Maceration des Breies angestellt, die zu einem praktisch-positiven Ergebniss nicht geführt haben.

c. Die Maceration der trockenen Schnitzeln, die sogenannte trockene Maceration, von welcher schon oben das Wichtigste in Bezug auf die Trocknung der Rüben mitgetheilt wurde (S. 1107), wird ebenso wie die oben besprochene Maceration der grünen Rübenschnitzeln in einem Apparate ausgeführt, welcher aus einer Anzahl (meist 16) zu einer „Batterie“ verbundener grosser eiserner Cylinder mit den erforderlichen Leitungen, Hähnen und Ventilen besteht, und wovon in der nebenstehenden Fig. 64 drei dargestellt sind.

Fig. 64.



Diese Cylinder sind etwa 8 Fuss hoch, haben einen Durchmesser von 4 bis $4^1/_2$ Fuss und erhalten jedesmal 18 Ctr. trockene Schnitzeln (ent-

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 47 ff.

sprechend etwa 90 Ctr. frischer Rüben). Am Boden liegt eine Schlange, welche durch die Röhre *k'* mit Dampf versehen wird, um die Temperatur des Inhaltes zu reguliren (die auf der linken Seite der mittleren Ventile dargestellten Röhren führen den condensirten Dampf in ein hinter dem Dampfrohr *k'* liegendes in der Figur nicht dargestelltes Retourrohr). Ueber der Dampfschlange liegt ein eiserner Siebboden, auf welchen die Schnitzeln zu liegen kommen; *e* ist die obere durch einen Bügel dicht zu verschliessende Oeffnung zum Einwerfen der Schnitzeln und zum Eingiessen der Kalkmilch; ein ähnliches Mannloch befindet sich auch unten über dem Siebboden zum Entleeren der Cylinder. *i* sind die Ventile zum Ablassen des Saftes, welcher durch *i'* nach den Scheidekesseln fliesst; *h* sind die „Uebersteiger", durch welche der Saft in Folge hydrostatischen Druckes aus dem unteren Theile jedes Cylinders nach dem oberen des folgenden gelangt; die Oeffnung oder Absperrung dieser Verbindung geschieht mittelst der Ventile *h'*. Ein ähnliches Rohr *m* mit dem Ventil *n* setzt den letzten Cylinder der Batterie mit dem ersten in Verbindung, so dass ein vollkommener Kreislauf der Flüssigkeit durch alle Gefässe ermöglicht ist. Von den beiden Röhren *g* und *g'*, welche sich längs der Cylinderreihe erstrecken, und die mittelst Ventilen mit allen Cylindern verbunden sind, dient das eine *g* für das heisse Auslaugewasser, das andere *g'* für kaltes Wasser zum Ausspülen der Schnitzeln und Reinigen der Cylinder.

Wenn die Batterie im regelmässigen Gange ist, so sind meist zehn Cylinder in Thätigkeit begriffen. Von dem zehnten zuletzt gefüllten läuft der schwere Saft ab, wie er durch Auslaugen frischer Schnitzeln mittelst des aus dem neunten kommenden Saftes erhalten wird; auf den ersten Cylinder mit den am meisten ausgelaugten Schnitzeln fliesst aus einem höher stehenden Behälter heisses Wasser. Ist vom zehnten hinreichend Saft abgezogen, was man an der Abnahme seiner Dichtigkeit erkennt, so wird das Ablaufventil geschlossen, das Uebersteigeventil nach dem folgenden unterdess gefüllten Gefäss geöffnet und der Saft „übergestellt". Wenn der elfte Cylinder voll gelaufen ist, wird der erste „abgestellt" und das Wasser auf den zweiten gelassen, der nunmehr der erste wird. Aus dem abgestellten Cylinder lässt man erst das darin enthaltene heisse Wasser ablaufen, entleert und reinigt ihn u. s. w.

Die Anzahl der Cylinder, über welche man den Saft gehen lässt, hängt von der Schwere ab, welche der abzuziehende Saft haben soll. Man kann ihn von sehr starker Concentration erhalten, beschränkt sich aber meist auf eine solche von 18 bis 24 Proc. Durch wiederholte Versuche wird von Zeit zu Zeit festgestellt, ob die Auslaugung bei der bestimmten Anzahl Cylinder eine vollkommene ist. Man pflegt zur Sicherheit einen Cylinder mehr zu nehmen, als eigentlich nothwendig ist. Häufige Untersuchung der erschöpften Schnitzeln ist auch hier zu empfehlen, obwohl dieselbe in Folge der Beschaffenheit des Rübenmarkes nach der heissen Auslaugung oft sehr schwierig ist, da man selten klare polarisirbare Säfte erhält. Durch verschiedene Zusätze kann die Polarisation möglich gemacht werden (am besten empfiehlt sich Essigsäure so wie Klärung mittelst Eiweiss).

Die Schnitzeln werden, bevor sie in die Cylinder kommen, mit Kalkmilch eingemaischt, da sonst nach einiger Zeit leicht Verderbniss der theilweise ausgelaugten eintritt; während der Arbeit wird meist noch

Kalk nachgegeben; die Erfahrung lehrt, wie stark und an welcher Stelle dieses Nachkalken geschehen muss.

Die „trockene" Maceration hat trotz mancher Vortheile eine allgemeinere Aufnahme nicht gefunden. Es liegt dies theils an der Veränderung, welche der Saft durch die lange Berührung des Rübenmarkes mit dem heissen Kalkwasser erleidet (von der schon oben gesprochen wurde), theils an der Schwierigkeit auf wohlfeilerem Wege die Trocknung der Rübenschnitte zu bewirken ohne dass dieselben Schaden durch Veränderung des Zuckers u. s. w. erleiden. Es geht hierdurch namentlich der Vortheil der vollkommenen Extraction verloren, indem die Ausbeute nicht derselben entsprechend grösser ist.

Man glaubte früher, man könne in der Fabrik dadurch an Verdampfungskosten sparen, dass man die Säfte gleich concentrirt genug von der Macerationsbatterie abzöge; es hat dies aber nur im beschränkten Maasse Geltung: die Natur der Säfte erfordert einen grossen Kalkzusatz, so gross dass sich das Kochen nicht ausführen lässt, ohne vorher einen Theil desselben durch Saturation zu entfernen. Da aber wegen der sonst zu hohen Kosten nur Kohlensäure hierzu anwendbar ist, so ist man gezwungen, den Saft leichter zu lassen, indem die Erfahrung lehrt, dass sich concentrirte Rübensäfte nicht mit Kohlensäure saturiren lassen. Wenn nun auch die Macerationssäfte viel schwerer genommen werden als die Presssäfte, so ist doch der Unterschied hiernach nicht gross genug, um dadurch die ganzen Kosten der Rübentrocknung wieder einzubringen.

Ohne Zweifel würde die Anwendung von kaltem Wasser zur Extraction der Rübenschnitzel auch hier einen sehr erheblichen Vortheil in Bezug auf die Saftqualität ergeben; man vermeidet dadurch fast alle Uebelstände des jetzt gebräuchlichen Verfahrens. Allein es gelingt nicht, die Schnitzeln vollständig zu erschöpfen, indem im Innern derselben noch viel Zucker zurück bleibt.

Hiernach erscheint der Vorzug der trockenen Maceration hauptsächlich darauf beschränkt, dass man mittelst derselben das ganze Jahr hindurch arbeiten, und die Rübenernte entfernterer Ländereien verwerthen kann (die übrigen Vor- und Nachtheile dürften sich ziemlich ausgleichen). Dieser Zweck wird sich indessen durch Anlage einfacher Rohzuckerfabriken ebenso gut wenn nicht noch besser erreichen lassen, welches System man schon an verschiedenen Orten eingeführt hat.

Die Rückstände der trockenen Maceration eignen sich vorzugsweise zu Dünger, zu welchem Zwecke man sie in Komposthaufen mit anderen Düngstoffen vermischt. Theilweise werden sie auch wohl zu Futter verwerthet, doch erfordern sie dann wegen ihres grossen Wasser- und Kalkgehaltes eine besondere Vorbereitung. Man wäscht sie nämlich zunächst mittelst einer einfachen Schraubenwaschmaschine möglichst rein (wobei ein grosser Theil des Kalkes entfernt wird) und presst sie dann (mit hydraulischen, Spindel- oder Walzenpressen) aus, um sie endlich als Zusatz zu anderem Futter zu benutzen. Indessen haben die Rückstände in dieser Beziehung nur untergeordneten Werth und können kaum anders als für Schweine gebraucht werden. Man hat auch das Einmieten der ausgepressten Schnitzeln versucht unter Melasse- und Salzzusatz, jedoch ohne günstige Resultate.

Da die Extraction der Schnitzeln eine grosse Menge Wasser erfordert, und dieses seinen sämmtlichen Gehalt an gelösten Bestand-

theilen bei der Verdampfung an die Säfte abtritt, diese also auch hierdurch wesentlich verschlechtert werden, so hat man in neuester Zeit in Fabriken, die besonders unreines namentlich gypshaltiges Wasser gebrauchen müssen, die Maceration trockener Rübenschnitte mit der Verarbeitung grüner Rüben auf verschiedene Weise verbunden, um so doch einen Theil des Saftes ohne Hinzutritt von Gyps etc. zu gewinnen. Die Resultate dieser Combination sind noch nicht bekannt, sie dürften jedenfalls auf gewisse Oertlichkeiten beschränkt bleiben.

Im Jahre 1861 kündigte Schützenbach, nachdem er sich schon früher und längere Zeit mit einschlagenden Versuchen beschäftigt hatte, ein neues Verfahren zur Extraction der getrockneten und dann gepulverten Rübenschnitzeln mittelst Alkohol an[1]. Die Versuche im Grossen haben aber nicht zu einem günstigen Ergebnisse geführt[2]. Auch spätere in anderer Absicht angestellte Versuche[3] weisen darauf hin, dass auf diesem Wege ein günstiges Resultat nicht zu erwarten ist.

Stammer hat versucht, den mit Kalk gemischten und dann getrockneten Rübenbrei zu extrahiren. Letzteres gelingt nicht allein vollständig d. h. bis zur Auflösung auch der letzten Spur Zucker, sondern auch in einfachen Extractionsapparaten. Aber einerseits hat die Aufnahme von schwefliger Säure aus den Verbrennungsgasen der Kohks beim Trocknen, welche sich als Gyps im Safte wiederfindet, und andererseits haben die Steuerverhältnisse, welche bis jetzt eine sehr hohe Mitversteuerung des beträchtlichen Kalkgehaltes des „Grieses“ bedingen, eine weitere Ausbildung des Verfahrens[4] verhindert.

Wir gehen nun über zur Behandlung und Verarbeitung des auf die eine oder andere Weise aus den Rüben erhaltenen Saftes.

Derselbe wird zunächst der Scheidung unterworfen in den Scheidepfannen, das sind kupferne Kessel von etwa 900 bis 1400 Liter Inhalt, die aus einem gewölbten Doppelboden und einer mittelst Flanschen darauf festgeschraubten Zarge bestehen. In den Zwischenraum zwischen beiden Böden strömt durch ein genau zu regulirendes Ventil Dampf zur Erhitzung des Saftes; ein mit einem Hahn versehenes Heberrohr, welches nicht ganz bis auf den Boden der Pfanne geht, und dessen höchster Punkt einige Zoll unterhalb der Saftoberfläche bleibt, dient zum Abfliessenlassen des geschiedenen Saftes in einen tiefer stehenden Sammelbehälter. Der Saft wird anfangs ziemlich rasch auf 80° bis 85°C. erhitzt, dann das Ventil so weit zugedreht, dass die weitere Erhitzung nur sehr langsam geschieht, und nun der vorher abgewogene Kalk in Form von Kalkmilch zugegeben, umgerührt und dann behutsam bis zum Siedepunkt erhitzt. Die richtige Kalkmenge erkennt man an dem Aussehen, welches der Saft unmittelbar nach dem Zusatze des Kalkes in einem flachen Löffel zeigt; sie wird von Zeit zu Zeit durch Probiren annähernd festgesetzt und bei jeder Scheidung durch diese „Probe“ controlirt. Von der Kalkmenge ist es abhängig, ob die Scheidung richtig verläuft; es muss sich nämlich auf der Oberfläche des Saftes nach und

[1]) Denkschrift über das Verfahren der Zuckerfabrikation aus getrockneten Rüben von C. L. Schützenbach. Baden-Baden, Scotzniovsky'sche Buchdruckerei 1861; Jahresbericht für Zuckerfabrikation von Scheibler und Stammer Bd. I, II, S. 270. — [2]) Vergl. Jahresber. S. 271 ff.; Zeitschr. des Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1863, S. 262. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXIX, S. 148 ff.; Jahresber. f. Zuckerfabrikation. Bd. III, S. 287. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 134 ff.

nach eine dichte und feste Schaumdecke bilden, die beim Aufkochen nur am Rande durch überfliessenden klaren Saft wenig durchbrochen werden darf. Nachdem der Dampf abgesperrt ist, muss der Saft, mit Ausnahme einer geringen trüben Menge am Boden des Kessels, unter der Schaumdecke vollkommen klar („blank") und hellgelb durch den Heber abfliessen. Ist die Kalkmenge zu gross, so „geht die Scheidung nach unten" (was auch der Fall wenn der Kalk nicht bei der richtigen Temperatur zugesetzt worden), und man erhält durch den Heber erst eine grosse Menge trüben und nur zuletzt einen weit weniger klaren Saft als bei richtigem Kalkzusatz. Da aber die Umstände in den meisten Fällen keine andere Trennung des Niederschlags vom klaren Saft gestatten, als das Abziehen unter der Decke und über dem geringen Bodensatze, so muss die Scheidung hiernach eingerichtet werden. Erst in neuester Zeit hat man angefangen, dies abzuändern, die Scheidung „nach unten" gehen zu lassen und den Schlamm auf andere Weise vom Saft zu trennen (s. unten). Nimmt man zu wenig Kalk, so geschieht die Scheidung unvollständig, d. h. es wird nicht so viel Unreinigkeit durch den Kalk ausgefällt, wie für die gute Beschaffenheit des Saftes erforderlich ist. Da für die Saftqualität ein möglichst grosser Kalkzusatz am vortheilhaftesten ist, so pflegt man so viel Kalk zuzusetzen, „wie der Saft verträgt", d. h. soviel dass eine gute Scheidung (Bildung einer starken und consistenten Decke) noch eben möglich ist[1]). Die hierzu erforderliche Kalkmenge ist vorzugsweise von der Qualität der Rüben abhängig, und wird in dieser Beziehung namentlich auch durch die Veränderung bedingt, welche dieselben beim Aufbewahren erleiden. Sie wechselt zwischen 0,5 und 1,0 Proc. vom Gewicht des Saftes, sinkt aber bei sehr verdorbenen oder unreifen Rüben auch noch tiefer herab, obwohl diese wegen der schlechten Beschaffenheit ihres Saftes mit mehr Kalk geschieden werden müssten, was aber nur bei anderer Anordnung der Gefässe und namentlich der Saftklärung ausführbar wird.

Durch die Scheidung wird der vorher rothe oder schwarze undurchsichtige Saft (der anfangs weisse Brei wird in Folge der Veränderung einiger Saftbestandtheile an der Luft schnell roth und schwarz), welcher neutral oder schwach sauer reagirte, klar und hellgelb — bei nicht normalen Rüben auch wohl röthlich — und von viel dünnflüssigerer Beschaffenheit. Die chemische Wirkung der Scheidung besteht in der Coagulirung und Fällung eines Theiles der stickstoffhaltigen Bestandtheile (die aber auch zum Theil zersetzt werden, wonach Ammoniak entweicht) in der Fällung aller Säuren namentlich des grössten Theils der organischen Säure, welche mit dem Kalke in alkalischen Flüssigkeiten unlösliche Verbindungen bilden können, ferner in der Fällung oder Umsetzung der Farbstoffe und in der Fällung einiger im Safte nur in sehr geringer Menge vorkommender Gemengtheile, wie des Fettes, der unlöslich werdenden Basen u. s. w. Der geschiedene Saft ist sonach erheblich reiner als der ungeschiedene, und zwar hat ihn die Scheidung gerade von denjenigen Substanzen befreit, welche die weitere Verarbeitung erschweren oder unmöglich machen würden; dagegen ist von

[1]) Fabriken, welche nach der Scheidung nicht saturiren, sind natürlich darauf angewiesen, keinen allzugrossen Kalküberschuss in den Saft zu bringen, und wenden meist etwas weniger als die grösstmögliche Menge Kalk an.

den die eigentliche Zuckerausbeute so sehr benachtheiligenden Salzen in der Scheidung so gut wie nichts entfernt.

Da nicht unbedeutende Mengen Kalk in den Saft kommen, so ist es von Wichtigkeit, dass der Kalk möglichst rein namentlich frei von Gyps und von Alkalien sei. Ist letzteres nicht der Fall, so muss er vorher zu Milch gelöscht und nach dem Absetzenlassen das überstehende die löslicheren Bestandtheile (Alkalisalze u. dgl.) enthaltende Wasser mehrmals abgegossen werden, so dass nur gereinigter Kalk zur Anwendung kommt. Bei sehr unreinem Wasser kommt auch durch dieses eine merkbare Menge fremder Bestandtheile in den Saft, so dass möglicherweise der geschiedene Saft relativ salzreicher als der ursprüngliche Rübensaft ist.

Nachdem der klare Saft unter der Schlammdecke und über dem am Boden sich absetzenden Niederschlag aus den Scheidekesseln entfernt ist, wird der schlammige Rückstand ausgeschöpft und daraus soviel wie möglich der darin enthaltene Saft gewonnen. Man bringt ihn dazu in leinene Säcke — Schlammbeutel — und presst diese sehr langsam und mit nur allmälig steigendem Drucke möglichst aus, wobei der Saft ziemlich klar in den Sammelkasten abläuft. Es bleibt immer noch viel Saft in dem ausgepressten Schlamm zurück und man hat sich auf die verschiedenste Weise bemüht, eine vollkommenere und weniger umständlichere Schlammextraction zu bewirken; vielfach kocht man den Schlamm wiederholt mit Wasser aus und nimmt die letzten verdünnten Lösungen wieder zu neuem Schlamm. Obwohl man nach dieser Methode allen Saft gewinnen kann, so findet man sie doch ihrer Umständlichkeit wegen nur selten angewandt. In jüngster Zeit sind verschiedene Apparate zur vollkommenen Extraction des Scheideschlammes, sogenannte Filterpressen, entstanden. Es ist von grosser Wichtigkeit, die grossen Schlammquantitäten, welche einige neuere Scheidemethoden (s. unten Nachtrag) bedingen, besser als bisher zu entsaften.

Die Säfte aller Extractionsarten werden auf die gleiche Weise geschieden; nur derjenige der trockenen Maceration kommt in Folge der hohen Temperatur und des Kalkzusatzes schon geschieden in die Scheidepfanne. Er wird hier indessen bis zum Aufkochen erhitzt und der dabei an die Oberfläche kommende Schlamm abgeschöpft u. s. w.

Der Scheideschlamm findet als Dünger namentlich für Rübenfelder eine gute Verwendung; er enthält, wie schon aus der Alkalität des Scheidesaftes folgt, den grösseren Theil des angewendeten Kalkes. Der im Scheidesaft befindliche Kalk ist an Zucker gebunden, die Alkalien des Rübensaftes in Folge des Kalkzusatzes grösstentheils im freien Zustande vorhanden.

Vielfache Zusätze sind bei der Scheidung in Vorschlag gebracht, auch mancherlei Veränderungen in der Anwendung des Kalkes selbst versucht worden [1]). Auf letztere kommen wir weiter unten noch zurück; von ersteren sei hier nur das Chlorcalcium erwähnt, da alle anderen Zusätze keine dauernde Anwendung gefunden haben. Das Chlorcalcium [2]) ist noch in manchen Fabriken in Anwendung, obwohl man auch in vielen anderen davon wieder zurückgekommen ist, dem Safte

[1]) U. A. von Maumené; man sehe hierüber sowie über die Wirkung einer Erhöhung des Kalkzusatzes bei der Scheidung: Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXVI, S. 433; Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 320. — [2]) Man sehe hierüber Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie, Bd. V, S. 228. 1855.

ein zerfliessliches Salz zuzusetzen, welches nirgendwo in der Fabrikation wieder entfernt wird, und dessen Vorzüge noch zweifelhaft sind.

Das Verfahren Rousseau's, welches in der Scheidung mit Gyps und darnach folgender Behandlung des Saftes mit Eisenoxydhydrat besteht, hat sich in keiner Weise bewährt[1]).

Es lässt sich jedenfalls nicht in Abrede stellen, dass der Zuckerfabrikation durch ein Verfahren, welches eine vollständigere Abscheidung des Nichtzuckers bewirkte, als dies bei der gewöhnlichen Scheidung möglich ist, ein sehr grosser Dienst geleistet werden würde; bis jetzt aber haben alle dahin zielenden Vorschläge nicht vermocht, die Scheidung anders zu modificiren, als dass sie auf eine Vermehrung des Kalkzusatzes hingewirkt haben.

Der geschiedene Saft wird nun, ehe er durch Kochen concentrirt wird, weiteren Reinigungen durch die Saturation und die Filtration unterworfen. Er muss hierzu mindestens einmal, meist aber mehremale aus dem unteren Theile der Fabrik nach dem oberen gehoben werden. Man bedient sich dazu der unmittelbar angewandten Druckkraft des Dampfes und der Montejus oder Safthebers[2]), welche sich überall in Zuckerfabriken finden, wo heisse Säfte gehoben werden sollen; kalte Säfte und Syrupe hebt man auch wohl durch Pumpen; die Anwendung von comprimirter Luft hat noch wenig Eingang gefunden.

Der Scheidesaft (von grünen Rüben) enthält ungefähr $^1/_3$ des zur Scheidung angewandten Kalkes; der Kalkgehalt wechselt zwischen 0,1 und 0,2 Proc. und ist sehr verschieden je nach Rüben, Scheidung, Concentration u. s. w.[3]). Man fällt davon etwa die Hälfte durch Kohlensäure bei der Saturation aus; dadurch erwächst der Vortheil, dass die Knochenkohle beim Filtriren nicht so sehr mit Kalk beladen wird, und daher später nicht so stark mit Säuren behandelt zu werden braucht, dass sie ferner mehr entfärbend wirken kann, und dass endlich die Säfte vom Filter weniger alkalisch ablaufen, mithin auch neutraler zum Verkochen und zum Krystallisiren gelangen, was deshalb wünschenswerth ist, weil zu kalkhaltige Säfte sich nicht gut kochen und langsamer und weniger vollkommen auskrystallisiren. Wollte man aber eine derartige Entkalkung durch Knochenkohle allein erreichen, so würde man eine allzugrosse Menge davon verwenden müssen. Dazu kommt, dass durch Kohlensäure mit dem Kalke noch eine wenn auch geringe Menge fremder Stoffe, namentlich Farbstoff ausgefällt wird. Man kann wohl sagen, dass nur durch Einführung der Saturation die Vortheile der möglichst starken Scheidung erreichbar geworden sind[4]). Man stellt die Kohlensäure auf dreierlei Weise dar, nämlich durch Zersetzung von Kreide oder Kalkstein mit Salzsäure, durch Verbrennen von Kohks oder Holzkohlen, oder durch Brennen von Kalkstein in Oefen. Eine vierte Methode, die Zersetzung von Kalkstein in eisernen Retorten durch über-

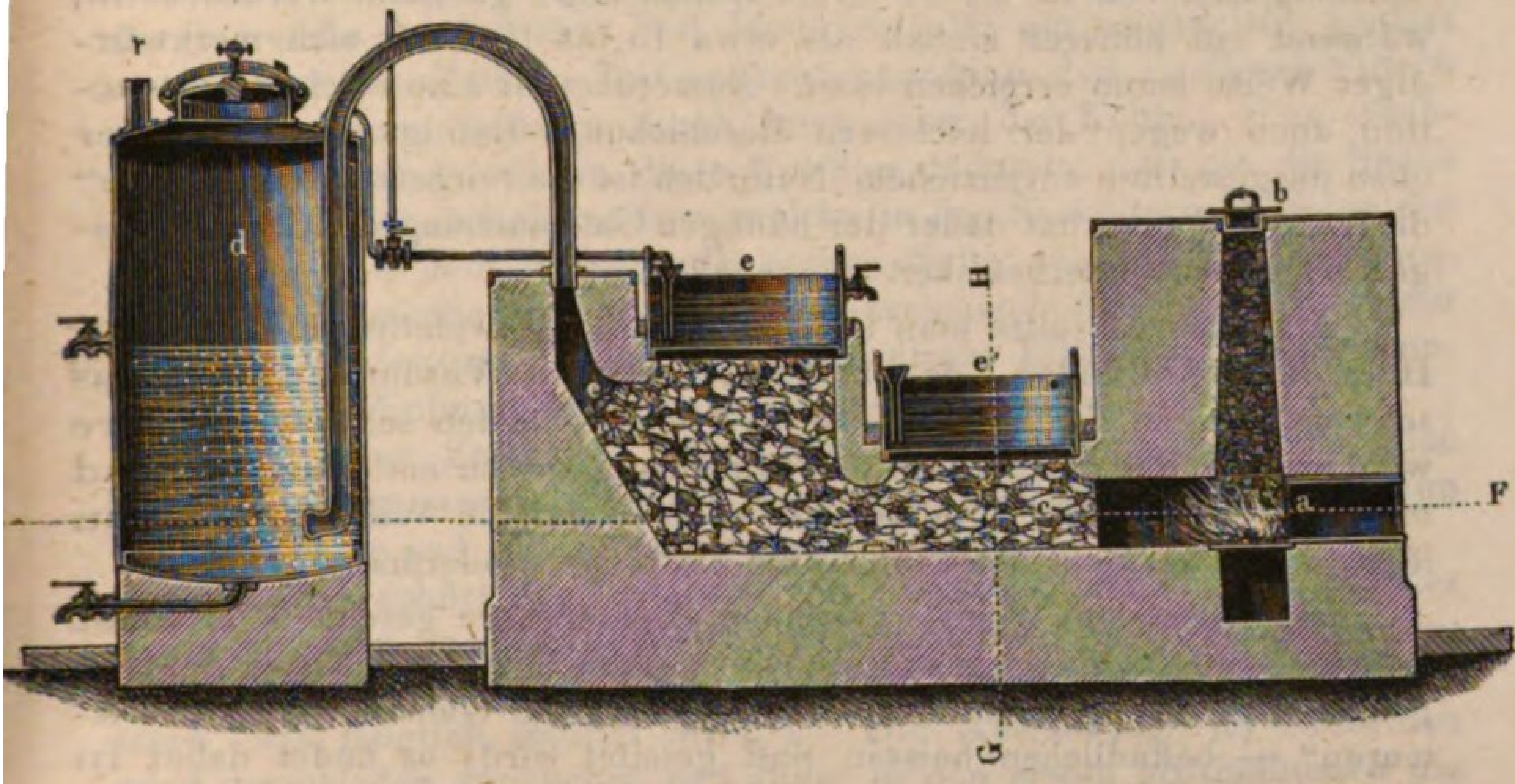
[1]) Untersuchungen und Besprechungen über dieses Verfahren s. im Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 294 ff. — [2]) Siehe die Beschreibung und Abbildung in Otto's Lehrb. d. landwirthschaftl. Gewerbe, 5. Aufl. 1862, S. 194, Fig. 49. — [3]) Die Angaben über den Kalkgehalt beziehen sich in der Regel nicht auf den wahren durch Fällung ermittelten Kalkgehalt, sondern auf die auf Kalk berechnete alkalimetrische Anzeige. Der wahre Kalkgehalt ist bald etwas höher bald etwas niedriger. — [4]) Michaelis, Rousseau, Kleeberger und Kindler haben sich besonders um die Saturation verdient gemacht.

hitzten Wasserdampf, ist in neuester Zeit als besonders zweckmässig hervorgehoben worden.

Bei Anwendung der reinen Kohlensäure aus Kalkstein und Salzsäure wird diese in eine Glocke geleitet, welche über dem zu saturirenden Safte hängt und hier die möglichste Absorption nach und nach bewirkt. Die Kostspieligkeit dieser Kohlensäure hat ihre Benutzung mehr und mehr auf die Fälle beschränkt, wo das als Nebenproduct erhaltene Chlorcalcium, etwa als Zusatz bei der Scheidung, verwerthet werden kann.

Am meisten Anwendung findet das Verfahren, die Kohlensäure durch Verbrennung von Kohks oder Holzkohlen zu erhalten; man wendet dazu meistentheils eine Pumpe an, welche Luft durch die glühenden Kohlen und die dabei erhaltenen Gase nach möglichster Abkühlung durch Waschgefässe mit Wasser saugt, und das so gereinigte Product durch den zu saturirenden Saft presst. Im Einzelnen weichen die gebräuchlichen Einrichtungen unter einander ab; während man früher in vielen Fabriken noch die Kleeberger'sche Saturation fand, ist diese jetzt fast gänzlich durch die Kindler'sche verdrängt, welche in der Fig. 65 im Durchschnitt dargestellt ist.

Fig. 65.



Die Kohlen (man nimmt meist Kohks und Holzkohlen zugleich) werden bei *b* eingegeben, dann die Oeffnung dicht verschlossen. Die Kohlen ruhen unten auf einem Roste und sind auch in dem horizontalen Luftcanal bei *a* durch Roste zusammengehalten. Das hier aus dem seitwärts eintretenden (von der nicht dargestellten Pumpe hinter *r* gesaugten) Luftstrom erzeugte Gasgemisch geht durch die bei *c c* liegenden Kalksteinstücken, wo die von dem Schwefel des Kohks herrührende schweflige Säure absorbirt werden soll (?) und wo durch die die Decke des Canals bildenden Gefässe *e e'* mit fliessendem Wasser Abkühlung erfolgt. Von *c* gehen die Gase in das Waschgefäss *d* — den „Laveur“ und durch *r* nach der Pumpe, um von dieser durch den Saft getrieben zu werden.

Die erzeugte „Kohlensäure“ ist in der Regel ein Gasgemisch,

welches wenig Kohlensäure enthält und zwar einestheils, weil die Fugen des Ofens zu viel Luft einlassen, die nicht durch die Kohlen geht, und anderentheils, weil die Schicht glühender Kohlen bei *a* meist zu klein ist. Man bringt daher zweckmässig in der Kohlensäureleitung hinter der Pumpe ein Probehähnchen an, um hier das Gas von Zeit zu Zeit zu untersuchen. Nicht selten ergeben die ersten Versuche 1 bis $1^1/_2$ Proc. Kohlensäure und auch nach sorgfältigem Verschliessen aller Fugen wird man häufig nur 4 bis 5 Proc. finden.

Im Allgemeinen ist zu beachten, dass die erforderliche Breite der glühenden Kohlenschicht von dem durchgesaugten Luftquantum also von der Capacität der Pumpe abhängt, und dass man daher in jedem einzelnen Fall das beste Verhältniss erst ermitteln muss; dabei kann man aber nicht leicht die Kohlenschicht zu gross nehmen und man wird selten Kohlenoxyd, fast immer freien Sauerstoff in dem Gase finden.

Es dürfte sich demnach empfehlen, den Kohlenschacht oben offen und recht weit (2 bis $2^1/_2{}'$ Seite) und nach unten verengt zu machen, auch sonst an allen Seiten zu verschliessen, so dass die Luft von oben durch eine viel höhere Schicht glühender Kohlen gesaugt wird. Man wird dann finden, dass mit Vergrösserung der glühenden Kohlenschicht auch der Kohlensäuregehalt zunimmt, und das Gas hier auf einen Durchschnittsgehalt von 12 bis 13 Proc. Kohlensäure gebracht werden kann, während ein höherer Gehalt als etwa 15 bis 17 Proc. sich merkwürdiger Weise kaum erreichen lässt. Ausserdem ist eine solche Construction auch wegen der leichteren Beschickung, Reinigung u. s. w. der oben dargestellten vorzuziehen. Natürlich ist die reichste „Kohlensäure" die beste und man hat daher der häufigen Untersuchung des Saturationsgases grosse Aufmerksamkeit zu schenken.

Als Material sollte man in Ermangelung schwefelfreier Kohks nur Holzkohlen anwenden, da es bei der starken Verdünnung der aus schwefelhaltigen Kohks dem Gase sich beimischenden schwefligen Säure wohl nie gelingen dürfte, diese aus dem Gase ganz zu entfernen, während offenbar von dieser Säure sich nur eine schädliche Wirkung erwarten lässt, da sie im Saft sich schliesslich als Gyps wiederfinden wird.

Die Anwendung der Verbrennungs-Kohlensäure geschieht jetzt fast durchgehends so, dass sie mittelst einer vielfach durchlöcherten Schlangenröhre in den in ziemlich hohen cylindrischen Gefässen — „Saturateuren" — befindlichen heissen Saft geleitet wird; es findet dabei in einer gewissen Periode starkes Aufschäumen statt, was je nach der Qualität der Rüben oft sehr lästig werden kann. Bei der Maceration trockener Schnitzeln ist der Schaum ein sehr erheblicher Uebelstand und lässt sich nur durch starke Talgzusätze beseitigen. Der richtige Punkt der Saturation wird an dem Aussehen einer Saftprobe (worin sich schnell ein grossflockiger scharf abgetrennter Bodensatz bilden muss) erkannt, und nach Erreichung desselben durch eine im Saturationsgefässe liegende Dampfschlange der Saft aufgekocht, damit der kohlensaure Kalk eine körnige Beschaffenheit annimmt und sich leichter zu Boden setzt.

Man lässt nun den Saft etwas stehen, damit er sich möglichst vollständig absetzt, und zieht dann den klaren Antheil desselben nach den Sammelbehältern oberhalb der Filter ab, während der Bodensatz oder die trüben Safttheile durch Sackfilter geklärt werden. Der

Rückstand in den Säcken, der Bodensatz wird ähnlich wie der Scheideschlamm und oft zugleich mit diesem von dem Saftrückhalt befreit.

Die in mancher Beziehung zweckmässigeren geschlossenen Kleeberger'schen Saturationskasten sind nur noch selten im Gebrauche, da sie besondere Absatzkasten erfordern und daher die Aufstellung der ganzen Saturationseinrichtung erschweren.

Statt der Kohlensäure wendete man in den ersten Zeiten der Zuckerfabrikation Schwefelsäure an; später sind sehr zahlreiche andere Substanzen in Vorschlag gekommen; da aber keine derselben bisher dauernd Eingang gefunden hat, so können wir von ihrer Besprechung absehen und auf die Abhandlungen über dieselben verweisen [1]).

In manchen Fabriken lässt man unmittelbar vor oder besser nach der Saturation eine Verdampfung des Saftes eintreten, die meistens in den Saturationspfannen durch Erhitzung mittelst der vorhandenen Dampfschlange ausgeführt wird. Diese Vorverdampfung hat den Zweck, noch etwas Kalk abzuscheiden, oder auch nur den Saft einigermaassen zu concentriren, und das darin während der Scheidung gebildete übrigens nicht schädliche Ammoniak zu verjagen.

Statt der Sack- oder Beutelfilter sind vielfach kleine Vorfilter im Gebrauch, niedrige eiserne Cylinder die mit Knochenkohle gefüllt sind, durch welche der saturirte Saft hindurchläuft, um mechanisch geklärt zu werden; von Zeit zu Zeit entfernt man dann den in diesen Filtern zurückgehaltenen Schlamm durch Auswaschen der Kohle. Eine erhebliche Ersparung gewähren diese Vorfilter dadurch, dass sie die Säcke oder Beutel entbehrlich machen, welche in den Sackfiltern in Folge der Berührung mit dem heissen alkalischen Safte sehr zu leiden haben. Wo es die Einrichtung gestattet, sind hinreichende Absatzgefässe immer diejenige Einrichtung, welche die mechanische Filtration am wirksamsten auf ein Minimum reducirt.

In neuerer Zeit sind einige neue Verfahrungsweisen empfohlen worden, welche wesentlich durch andere Ausführung und Combination der Scheidung und Saturation charakterisirt sind.

Hierher gehört das Verfahren von Possoz und Perrier, welches der Hauptsache nach darin besteht, dass eine mehrmals wiederholte abwechselnde Scheidung und Saturation vorgenommen, und endlich so stark wie möglich saturirt wird [2]). Die Ausführung im Einzelnen wird verschieden angegeben und sogar in den ersten Mittheilungen die Aufsaugung der Kohlensäure aus den Feuerungsgasen der Dampfkesselfeuer (!) empfohlen. Durch dieses Verfahren soll eine weit grössere Reinigung der Säfte und eine erheblich hellere Farbe derselben erzielt, somit auch schon bedeutend an Knochenkohle gespart werden.

Es ist zweifelhaft, ob die mehrmalige Unterbrechung des Kalkzu-

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIV, S. 210, Bd. CLIII, S. 377, Wagner's Jahresb. d. chem. Technologie 1859, S. 343; Scheibler u. Stammer, Jahresb. für Zuckerfabrikation Bd. I. II., S. 386, S. 394. Man sehe auch Otto, landwirthschaftl. Gewerbe Aufl. V, S. 210.

[2]) Comptes rendus. T. LI, p. 204 et 410; T. LIV, p. 752; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVIII, S. 145; Bd. CLXIV, S. 388 . . . Bd. CLXVII, S. 216; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1862, S. 301, 439; 1863, S. 98; 1864, S. 174; Scheibler und Stammer, Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. I, II, S. 305.

satzes und der Saturation eine bessere Wirkung haben soll, als die Anwendung derselben Mengen in einer Operation, was jedenfalls das Verfahren vereinfachen würde. Die bei diesem angewendete grössere Kalkmenge bewirkt hellere Säfte, es ist aber hierfür gleichgültig, ob der Kalk in einem Male oder in mehreren Theilen zugesetzt wird.

Doch sind auch die Nachtheile eines so bedeutenden Kalkzusatzes, wie dieses Verfahren vorschreibt, nicht zu unterschätzen, hauptsächlich wegen der dabei erhaltenen meist sehr bedeutenden Schlammmengen, die natürlich eine entsprechend grosse Quantität Saft zurückhalten, dessen vollständige Wiedergewinnung schwierig und zeitraubend ist. Endlich gründet sich die Angabe eines viel geringeren Knochenkohlenverbrauchs auf die Annahme, dass die Knochenkohle nur Kalk und Farbstoffe absorbire, was jedoch, wie wir weiter unten sehen werden, keineswegs der Wahrheit entspricht, so dass eine Verminderung der Filtration auch eine Verminderung der Ausbeute zur Folge haben muss.

Wendet man dieselben Kohlensäuremengen wie sonst an, so bietet das Verfahren den Vortheil weit hellerer Säfte, der sich aber viel einfacher durch eine andere Scheidungsmethode — mit Aufgabe der Scheidung „nach oben", und mit Zusatz von 2 bis 3 Proc. Kalk — obwohl auch nicht ohne manche Nachtheile und Kosten erreichen liesse [1]. Wendet man aber wirklich wie vorgeschrieben nur $^1/_4$ oder gar $^1/_{10}$ der sonst nothwendigen Knochenkohle an, so dürften sich die Nachtheile einer solchen Arbeit bald bemerklich machen. Die einfache Vermehrung des Scheidekalkes hat man schon öfter versucht, jedoch wegen der praktischen Schwierigkeit und Kosten wieder aufgegeben [2].

Ein anderes, ähnliches Verfahren ist das von Frey und Jelinek [3], welches in einer Scheidung mit $1^1/_2$ bis 2 Proc. Kalk, und einer darauf folgenden schon bei niederer Temperatur beginnenden Saturation in der Scheidepfanne selbst, vor der Trennung von Saft und Schlamm, besteht. Es wird dadurch in Vergleich zu dem erwähnten Verfahren die Schlammbearbeitung vereinfacht und im Uebrigen werden Vortheile der stärkeren Scheidung namentlich stärkere Entfärbung, also hellere fast farblose Säfte erlangt [4]. Die Schwierigkeit der Schlammverarbeitung tritt bei diesen beiden Verfahrungsweisen besonders hervor und veranlasste die Construktion verschiedener Filterpressen [5].

Wir haben endlich noch der Anwendung von schwefliger Säure und von schwefligsauren Salzen Erwähnung zu thun, die neuer-

[1]) Siehe Stammer, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie Bd. XIV, S. 85. — [2]) Eine Zusammenstellung der wichtigeren Besprechungen dieses Verfahrens findet sich in Scheibler u. Stammer's Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. III, S. 274 ff. — [3]) Dr. Weiler, Bericht über das Verfahren der Reinigung roher Rübensäfte der Herren Frey und Jelinek in Wysocan bei Prag. Prag, Selbstverlag des Verfassers 1863. Jahresber. f. Zuckerfab. Bd. III, S. 263 ff. — Baumann, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie Bd. XIV, S. 107; Ebendas. S. 122.

[4]) Die höchst günstigen Resultate, welche nach Abfassung des obigen Artikels (im Septbr. 1863) mit der Filterpresse gewonnen wurden und ihre jetzt fast allgemeine Benutzung zur Schlammaufarbeitung an Stelle der bisher gebräuchlichen hydraulischen Pressen, veranlassen uns, diese neue Pressvorrichtung in einem Nachtrag (s. S. 1173 u. folgd.) besonders zu beschreiben. D. Red.

[5]) Ueber die Wirksamkeit solcher Apparate s. Krieg, Dingl. polyt. Journ. 1864, I. Maiheft; über deren Construction: Zeitschr. des Ver. f. Rübenzuckerfabrikation Bd. XIV, S. 642.



Wasser.
Dünnsaft.
Dicksaft.
Dampf.
Dünnsaft, n. d. Robert'schen Apparate.
Dicksaft, nach dem Vacuum.
L
L'
f
S
b
E
A1
u
x

dings wieder trotz früherer wiederholter ungünstiger Erfahrungen vorgeschlagen ist [1]),

Der saturirte, oder wenn nicht saturirt wird der geschiedene Saft gelangt aus hoch stehenden Sammelbehältern mit möglichst geringer Abkühlung nach den Filtern, um in denselben durch Berührung mit einer verhältnissmässig grossen Menge gekörnter Knochenkohle gereinigt zu werden. Man filtrirt den Saft in der Regel zweimal und kocht ihn zwischen beiden Filtrationen auf eine Concentration von 50 bis 55 Proc. (am Sacharometer gemessen) ein. Der nicht eingekochte Saft heisst Dünnsaft, der concentrirte Dicksaft, und man spricht hiernach von einer Dünnsaft- und einer Dicksaft-Filtration.

Die Filter sind hohe Cylinder von Eisenblech von $2^1/_2$ bis 3 Fuss Durchmesser und 12′ bis 20 Fuss Höhe. Selten kommen grössere oder kleinere vor. Sie stehen in der erforderlichen Zahl in einer Reihe und sind mit den nöthigen Mannlöchern zum Ein- und Ausfüllen der Knochenkohle und den erforderlichen Leitungen zum Zuführen der verschiedenen Säfte, des Wassers und Dampfes, zum Ablassen und zum Uebersteigen der Säfte aus dem einen in den anderen versehen. Fig. 66 zeigt eine vollständig armirte [2]) d. h. mit sämmtlichen Zu- und Abflussröhren versehene Filterreihe (Filtration, Filterbatterie) für eine Verarbeitung von täglich etwa 700 Centner Rüben; während Fig. 67 den senkrechten Durchschnitt eines gefüllten arbeitenden d. h. im Zustande des Zu- und Abflusses befindlichen Filters darstellt. Jedes Filter fasst (bei $2^2/_3$′ Durchmesser und 12′ Höhe = 66 Cubikf.) circa 36 Ctr. bis 40 Ctr. Knochenkohle (1 Cubikf. Knochenkohle = 55 Pfd. bis 60 Pfd.). Täglich kommen circa 20 Proc. vom Rübengewicht an Knochenkohle in Function, nämlich circa 12 Proc. zur Dünnsaftfiltration („Dünnsaftkohle") und circa 8 Proc. für Dicksaft („Dicksaftkohle"). Nach diesem — übrigens oft geänderten — Verhältniss richtet sich der Turnus in der Benutzung der einzelnen Filter.

Die Verbindungsart der einzelnen Röhren mit den Filtern ist natürlich nicht immer so wie bei Fig. 66, sondern wird in der Praxis sehr verschieden ausgeführt; indessen finden sich bei allen Filtrationen dieselben Haupttheile und wirken auf gleiche Weise.

Die Filter *AAA* stehen dicht neben dem Raume für Wiederbelebung der Knochenkohle (der meistens aus zwei Localitäten, dem Gährlocale und der Kohlenbrennerei besteht, beide zusammen „Kohlenhaus" „Spodiumhaus" „Schwärzhaus" genannt), so dass die aus den unteren Mannlöchern *m′* gezogene erschöpfte Knochenkohle direct mittelst hölzerner Tragkiepen in die Bottiche des Gährlocals (Kohlenbelebung) geschafft werden kann, die wiederbelebte frisch ausgeglühte Kohle aber ebenso direct (durch Paternoster oder eine andere Hebevorrichtung) vom Glühofen nach den oberen Mannlöchern *m*, durch welche sie in die Filter geschüttet wird. Die Mannlöcher *m* und *m′* werden durch gusseiserne Schraubendeckel mittelst zwischengelegter Hanf- oder Gummidichtung flüssigkeits- und dampfdicht geschlossen.

[1]) Man sehe die Zusammenstellung der wichtigsten derselben, sowie der bezüglichen Quellen in Scheibler's und Stammer's Jahresbericht für Zuckerfabrikation Bd. I, II, S. 310, 311. III, S. 285.

[2]) Die hier dargestellte Armatur ist von Fr. Zickerick, Kupferwaarenfabrikanten in Wolfenbüttel, construirt und ausgeführt.

Jedes Filter trägt ein in sein Inneres frei mündendes (hier gusseisernes) Standrohr *S*, welches als Bindeglied zwischen den einzelnen Zuleitungsröhren und dem Filter letzterem mittelst der Kniehähne *c d e f* beziehungsweise Dampf, Wasser, Dünnsaft und Dicksaft (oder Klärsel) zuführt. Durch den „Lufthahn" *L* wird jedes Standrohr oben mit dem durch *L''* verschliessbaren „Luftrohre" *L'* verbunden, aus welchem beim Füllen des Filters mit Saft, dem „Anlassen", die von der Knochenkohlensäule zurückgehaltene Luft entweicht (die aber gleichzeitig auch nach unten, durch *r* und *u* aus dem beim Anlassen offenen Hahne *h* getrieben wird). Statt eines gemeinsamen Luftrohres für alle Filter bringt man häufig auf jedem Filter ein besonderes Luftrohr an, welches mit seiner oberen Oeffnung über das Niveau der die Filter speisenden Saftbehälter hinaustritt und während der Filtration nicht geschlossen wird. Durch die Hähne *a a* werden sämmtliche Rohre dann und wann ansgedämpft d. h. inwendig gereinigt. Alle die Filter speisenden Behälter für Wasser und Saft müssen höher liegen als das ganze hier gezeichnete Rohrsystem, damit immer der nöthige hydrostatische Druck disponibel ist. Saftausströmung durch *L* in den Eimer *E* kündigt vollständige Füllung des Filters an und giebt das Zeichen zum Schliessen von *L* und *L''* und zum Beginne des regelmässigen Filtrirens.

Der durch *S* einströmende Saft fliesst, nachdem er die Kohle passirt hat, nicht unterhalb derselben ab, sondern steigt durch *r* und *u* (das Steigrohr) wieder in die Höhe und läuft erst oben durch *h* aus. Durch diesen Saftablauf über dem Niveau der Kohlenschicht erhält man das Filter stets gefüllt, bewirkt also ein gleichmässiges Durchdringen der Kohle durch den Saft und verhindert die sonst leicht mögliche Bildung von Canälen innerhalb der Kohle; auch strömt nun der Saft unter weit geringerem Druck aus. Sehr häufig lässt man den Saft noch höher steigen, wie hier angegeben, bringt z. B. die Hähne *h h* weit über dem Rohre *L'* an, wenn nämlich die den filtrirten Saft aufnehmenden Reservoire aus baulichen Gründen so hoch stehen, dass ein Hinaufrücken der Ausströmung des Gefälles wegen nöthig ist.

Der filtrirte Saft wird durch die Trichter *T T*, welche in die oberen Mündungen der senkrechten Rohre *o* und *o'* conisch einpassen und je nach Functioniren der Filter umgestellt werden, aufgenommen und, wenn Dünnsaft durch *p*, wenn Dicksaft durch *p'* weiter geführt. Die nicht benutzten Rohre *o* und *o'* werden oben mit Messingkapseln verschlossen. Häufig benutzt man statt obiger Trichtereinrichtung offene unter den Auslaufhähnen *h h* liegende Rinnen zum Saftableiten, und in vielen Fällen sind die Hähne *h h* nicht wie hier unmittelbar über den Filtern, sondern getrennt von der Filtration in der Nähe der Kochapparate angebracht.

Da man es jetzt meistens vorzieht, den Saft über zwei Filter hinter einander zu filtriren, so befindet sich an jedem Steigrohre *u* oben ein Seitenrohr *u'* (Uebersteigrohr), welches durch den Kniehahn *u''* in das Standrohr *S* des nächst folgenden Filters mündet. Man kann also den Saft, nachdem er A_1 passirt hat, auf A_2, von A_2 auf A_3 u. s. f. endlich wieder von A_5 auf A_1 übersteigen lassen. Häufig findet man auch diese Uebersteigvorrichtung so ausgeführt, dass jedes Filter mit jedem anderen der Batterie in Verbindung gesetzt werden kann.

Durch die unteren Hähne *v v* und das Rohr *y* lässt man das in

den Filtern nach geschehener Aussüssung zurückbleibende Wasser abfliessen, entweder durch *x* nach dem Gährlocale oder durch *z* und *z'* in den Abflusscanal. Der Abfluss *z* muss wie hier, zugänglich sein, damit mittelst eines empfindlichen Aräometers controlirt werden kann, ob die Aussüssung eine vollständige gewesen.

Um die durchfliessenden Säfte möglichst heiss zu erhalten, werden die Filter meistens mit einer schlecht wärmeleitenden Verkleidung (Strohumwickelung oder einfach Bretterverschlag) versehen. Das ganze obere Rohrsystem ist immer durch eine meist bretterne Scheidewand von dem oberen Theile der Filter (dem Füllraum) getrennt, um Hähne und auslaufenden Saft vor dem beim Einschütten der Kohle unvermeidlichen Staube zu bewahren.

Das Beschicken der Filter mit Kohle durch *m* geschieht erst, nachdem über den unteren Boden derselben ein aus mehreren aneinanderpassenden Stücken bestehender eiserner Siebboden *s* durch *m'* eingelegt, darüber ein mehrfach zusammengelegtes Tuch (Filterleinen) sorgfältig ausgebreitet und dieses wieder mit einer Schicht Knochenkohle fest bedeckt ist. Nach der Beschickung wird das Filter, unter Oeffnen der Hähne *c*, *v* und *z* (welchem letztern zu diesem Zweck ein ins Freie führendes Rohr angehängt wird) „ausgedämpft", um die Kohle zu erwärmen, die Luft zu vertreiben und eine gleichmässigere Durchdringung der Kohle durch den Saft zu bewirken. Nach der Ausdämpfung öffnet man die Hähne *L*, *L''* und *h* und lässt durch *e* oder *f* Saft einströmen. Mit diesem wird nun zunächst das Filter angefüllt, und wenn der Saft über je zwei verbundene Filter gehen soll, auch das nächstfolgende durch „Ueberdrücken" des Saftes in Gebrauch genommen. Am Ablaufhahn *h* lässt man dann, wenn beide Filter voll sind (worauf man *L* und *L''* schliesst), so viel Saft auslaufen, wie dem Fabrikbetriebe entspricht, wonach sich auch die Anzahl der in Thätigkeit befindlichen Filterpaare richtet. Der abfiltrirte Dünnsaft wird in Sammelbehälter geleitet, aus welchen die Kochapparate ihren Bedarf entnehmen. Ist der Dünnsaft in diesen letzteren in Dicksaft verwandelt, so geht er in der Regel nochmals über eine andere Filterbatterie und zwar ebenfalls über je zwei Filter, aus denen der filtrirte Dicksaft nach dem Vacuumapparat zum Fertigkochen gelangt.

Abweichend hiervon ist es in vielen Fabriken noch gebräuchlich, keine getrennten Dicksaft- und Dünnsaft-Filter zu halten, sondern den Dicksaft über die frische Kohle, den Dünnsaft aber über die schon für Dicksaft gebrauchte gehen zu lassen. Man „drückt" dann den Dicksaft mit Dünnsaft „heraus" und filtrirt noch eine Zeit lang Dünnsaft über dieselben Filter. Es ist allerdings richtig, dass die Kohle, welche auf Dicksaft keine erhebliche Wirkung mehr zeigt, doch noch auf Dünnsaft entfärbend wirkt, und man reicht so mit weniger Filtern aus und erspart durch dieses Verfahren an Wasser und Brennmaterial (da weniger Absüsswasser gebraucht wird); allein es erhellt aus der Wirkung der Süsswässer[1]) auf gebrauchte Kohle, dass der Dünnsaft bei diesem Verfahren wenig verbessert ja unter Umständen sogar verschlech-

[1]) S. d. Abhandl. Stammer's über das Absüssen der Filter: Polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 54; Wagner, Jahresb. 1861, S. 393; Jahresb. für Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 396.

tert wird. Die Ersparniss an Wasser kann man zum Theil dadurch erreichen, dass man den Dicksaft aus dem abgenutzten Filter nur eben mit Dünnsaft herausdrückt, ohne aber diesen weiter darüber zu filtriren, und die Ersparung an Filtern wird durch die geringere Verbesserung der Säfte ganz bestimmt mehr als aufgewogen. Wo man sich also im rationellen Betriebe nicht einzuschränken genöthigt sieht, da filtrirt man jetzt zweckmässiger Dünnsaft und Dicksaft gesondert und nutzt für jeden die Filter möglichst aus.

Ueber die Anzahl und Grösse der Filter, über die Saftmenge, welche über eine bestimmte Kohlenmenge filtrirt wird, über die Grösse des durch die Filtration erreichten Erfolges lassen sich selbst annähernde Angaben nicht machen. Es hängt dies Alles von so verschiedenen meist äusserlichen Umständen ab, dass weder extreme noch mittlere Werthe festzustellen sein dürften. Man kann nur im Allgemeinen annehmen, dass für den jetzigen Standpunkt der Zuckerfabrikation namentlich in Deutschland die Filtration als die Hauptsache anzusehen ist. Man sagt nicht mit Unrecht, die Knochenkohle sei die Seele der Zuckerfabrikation und strebt daher ziemlich allgemein nach dem Ziele der Anwendung grösstmöglicher Kohlenmengen mit der Behandlung in möglichst rationeller Weise. Jede Fabrik sucht demnach einentheils ihre Rübenverarbeitung so zu vermehren wie es die Umstände erlauben, anderentheils aber so viel Knochenkohle anzuwenden d. h. so stark zu filtriren wie irgend möglich. Die Grenze wird gegeben in dem vorhandenen Quantum Knochenkohle oder vielmehr in der durch die gegebenen Mittel und in der nothwendigen Zeit wiederzubelebenden Menge derselben, in der vorhandenen Räumlichkeit für die Wiederbelebung und die Filter, sowie in der Möglichkeit der Säfteverdampfung. Je stärker filtrirt d. h. je mehr Filter für die gleiche Saftmenge verbraucht werden, desto mehr Filter müssen abgesüsst, desto mehr Süsswasser abgedampft werden.

In diesen beiden Umständen liegt zumeist die Grenze für die Filtration und innerhalb dieser Grenzen sucht man die Kohle möglichst vortheilhaft auszunutzen. Es lassen sich keine allgemeinen Regeln aufstellen über die beste Eintheilung der gegebenen Kohlenmenge dem Saft und der Anzahl von Filtern gegenüber; in jeder einzelnen Fabrik stellt sich hierfür je nach Umständen, Erfahrungen und Ansichten eine bestimmte Praxis heraus, die man auch wohl öfter je nach den erzielten Erfolgen und Wirkungen wechselt. Dass man sich dabei auch nach der Natur und den Eigenschaften der jedesmaligen Säfte zu richten hat und daher mit der Dauer der Campagne ebenfalls Aenderungen eintreten lassen kann, ist einleuchtend. Im Allgemeinen aber erkennt man, dass sich das zu erstrebende Ziel durch möglichste Vergrösserung der Knochenkohlenmenge und der Mittel zu ihrer Wiederbelebung und durch Vermehrung der Verdampfmittel bezeichnen lässt. Geschieht dies in möglichst vollem Maasse, so findet sich die möglichste Verbesserung der Säfte durch die Filtration von selbst.

Ueber Darstellung und Eigenschaften der Knochenkohle ist das Wesentlichste schon unter dem Artikel Beinschwarz (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 767) auseinandergesetzt; wir haben hier nur in letzterer Beziehung noch Einiges hinzuzufügen.

Die Absorption der Kohle erstreckt sich bei der Filtration auf verschiedene organische Substanzen, deren Natur und Menge noch

nicht genau ermittelt ist, besonders auf Farbstoffe, dann auf Kalk und Salze.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass die Säfte, wenn sie nicht hinreichend entkalkt sind, sowohl schlechter kochen als auch langsamer und weniger auskrystallisiren. Die Saturation allein reicht nicht hin, um die erforderliche Entkalkung zu bewirken, es gehört dazu noch eine weitere Verminderung des Kalkgehaltes durch die Knochenkohle, die man im Allgemeinen etwa auf die Hälfte des nach der Saturation noch vorhandenen Kalkes veranschlagen kann. Indessen herrschen über den zweckmässigsten Kalkgehalt des filtrirten Saftes begreiflich sehr abweichende Ansichten. Man betrachtet es als Regel, dass der filtrirte Dünnsaft rothes Lackmuspapier rasch und stark bläuen muss. Wo man sich mit dieser Probe nicht begnügt, macht man von Zeit zu Zeit alkalimetrische Bestimmungen des unfiltrirten und des filtrirten Saftes und richtet sich bei der Beurtheilung der angezeigten Wirkung nach der Erfahrung. Natürlich findet auch bei der Filtration des Dicksaftes eine Entkalkung statt, welche ebenfalls nicht so weit getrieben werden darf, dass der Dicksaft anders als deutlich alkalisch das Filter verlässt. Um die Entkalkung zu reguliren, hat man ausser der Vermehrung oder Verminderung der angewendeten Kohlenmenge zwei Mittel in der Hand: man kann nämlich einerseits stärker oder schwächer saturiren und andererseits die Kohle beim Wiederbeleben stärker oder schwächer säuern d. h. entkalken, mithin zur Aufnahme von Kalk mehr oder weniger geeignet machen. Wenn man bei fortgesetztem Betriebe z. B. constant eine zu geringe Alkalität des filtrirten Saftes beobachtet, ohne dass zu viel Kalk durch die Saturation entfernt wurde, so macht dies eine Verminderung des bei der Wiederbelebung angewandten Säurequantums nöthig, um den Saft normal zu erhalten; natürlich sind häufige Controlirungen des Kalkgehaltes der Säfte und der Kohle (s. u.) hierbei nicht ausser Augen zu lassen.

Die Entfärbung der Säfte durch die Kohle ist die am längsten bekannte und auch die am leichtesten erkennbare Wirkung, es ist deshalb auch diejenige, nach welcher man sich in der Praxis bei der Beurtheilung der Filtration zu richten pflegt, weil sie sich durch den Augenschein augenblicklich constatiren lässt.

Die Entfärbung ist abhängig von der Menge der angewandten Kohle, von der Zeitdauer der Berührung zwischen Kohle und Saft, von der Temperatur bei welcher sie stattfindet, und auch von der Natur der Farbstoffe selbst und dem Grade der Verdünnung derselben. Es ist eine bekannte Erfahrungssache, dass die Säfte um so besser entfärbt werden, je länger sie — bei sonst gleichen Verhältnissen — mit der Kohle in Berührung bleiben, und je näher sie dabei dem Siedepunkte erhalten werden. Ueber die Natur der in den Rübensäften vorkommenden Farbstoffe ist so gut wie nichts bekannt; dass es aber verschiedene Substanzen geben muss, welche unter diesem Namen zusammengefasst werden, geht schon daraus hervor, dass die erste Entfärbung immer die stärkste ist, und dass die weitere um so schwieriger wird, je mehr Farbstoffe bereits entfernt worden.

Während man bei Dünnsaft Entfärbungen bis 90 und 95 Proc. der vorhandenen Farbe beobachten kann, sind solche von 70 bis 75 Proc. für Dicksaft schon sehr selten und die Entfärbung wird nach und nach eine immer geringere. Uebt auch die Verdünnung hierauf einen gros-

sen Einfluss, so ist es doch ausserdem durch die Erfahrung erwiesen, dass sich bei der weiteren Behandlung der Säfte und Syrupe immer wieder neue Farbstoffmengen entwickeln und zwar gerade solche, die sich schwer durch Filtration entfernen lassen. So z. B. gehören die braunen Producte, welche sich durch Einwirkung von Kalk und Alkalien auf den veränderten Zucker (Traubenzucker, Schleimzucker u. s. w.) beim Erhitzen und beim längeren Stehen in der Wärme erzeugen, zu denjenigen, welche nur mit ausserordentlich grossen Kohlenmengen aus den Säften entfernt werden können. Endlich bemerkt man namentlich bei der Darstellung der Deckklärsel, dass die geringen Farbstoffmengen, welche in dem anscheinend weissen Zucker zuletzt zurückbleiben und bei der Darstellung heisser concentrirter Lösungen erkennbar werden, sehr schwierig und nur durch sehr starke Filtration gänzlich zu beseitigen sind.

Es verdient ausserdem hervorgehoben zu werden, dass sich neutrale Säfte vollständiger entfärben lassen als stark alkalische und dass ein wesentlicher Vorzug der Saturation eben der ist, dass die mehr entkalkten Säfte auch farbloser aus dem Filter kommen.

Zur Bestimmung des Grades der Entfärbung durch die Filtration ist das Chromoskop (vergl. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1218) construirt[1]), mit dessen Hülfe man die Farbe der Säfte in Form von absoluten Zahlen ausdrücken und somit untereinander vergleichen kann.

In Bezug auf die Aufnahme von Salzen durch die Knochenkohle wird noch jetzt die Ansicht von Einigen ausgesprochen, dass eine solche nicht oder doch nur in sehr untergeordnetem Maasse stattfinde[2]). Dagegen ist es durch die neueren sorgfältigen Untersuchungen Stammer's[3]), so wie durch Versuche Walkhoff's[4]) aufs Bestimmteste dargethan, und wird auch durch die Erfahrungen der Fabrikation allgemein bestätigt, dass eine namhafte Absorption von Salzen durch die Knochenkohle stattfindet.

Die Entsalzung der Säfte der Zuckerfabriken (welche auch durch die Zusammensetzung der Süsswasser bestätigt wird) durch die Knochenkohle ist von der grössten Wichtigkeit für die Gewinnung des Zuckers. Bekanntlich bleibt ein Theil desselben in der Melasse ungewinnbar und zwar in Folge der darin verbleibenden die Krystallisation verhindernden Salze. Je mehr von diesen also im Laufe der Fabrikation weggeschafft werden kann, desto höher wird die Ausbeute an krystallisirbarem Zucker, und bei der Beurtheilung aller neuerdings vorgeschlagenen Verfahrungsweisen, welche auf eine Verminderung der anzuwendenden Kohlenmenge abzielen, hat man diesen Punkt wohl zu berücksichtigen, was, da die Wichtigkeit der Entsalzung noch nicht ganz allgemein anerkannt wird, nicht immer gehörig geschieht. So lange ein die Salze aus den Säften entfernendes Ersatzmittel für die Knochenkohle nicht geboten wird, muss demnach das

1) Stammer u. Greiner, Dingler's polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 341; Wagner, Jahresber. 1861, S. 417; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie 1861, S. 41; Scheibler u. Stammer, Jahresber. für die Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 223. Vergl. Chromoskop. — 2) Weiler, Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1859, S. 113; Schwarz im Polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 316. — 3) Polyt. Journ. Bd. CLX, S. 378; Wagner, Jahresber. 1861, S. 386; Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 367. — 4) Polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 380; Wagner, Jahresber. 1861, S. 387, Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. I, u. II, S. 378.

Streben der rationellen Fabrikation eher auf eine Vermehrung als auf eine Verminderung der Knochenkohle gerichtet bleiben.

Dass die Kohle auch Zucker absorbirt, unterliegt keinem Zweifel; dass derselbe aber beim Absüssen in einem grösseren Verhältnisse wieder ausgewaschen wird als andere absorbirte Stoffe beweist, dass die Absorption für Zucker unter den gegebenen Umständen die geringere bleibt. Es kann hier nicht näher in die mehr theoretischen Erörterungen eingegangen werden, zu welchen die noch nicht genügend bekannte Ursache der Wirksamkeit der Knochenkohle, namentlich in Anbetracht des Verhaltens beim Aussüssen Gelegenheit bietet, besonders da es über diesen Punkt noch an bestimmten thatsächlichen Untersuchungen fehlt; soviel aber scheint sicher, dass hier hauptsächlich eine Flächenanziehung vorliegt, wie denn offenbar Alles, was die Flächenausdehnung der Kohlen innerhalb ihrer porösen Masse vermehrt, auch ihre Wirksamkeit erhöht.

Solche Erklärungen dagegen, wie die von Anthon für die Kalkabsorption gegebenen[1]) (dass diese in Folge der Bindung des Kalkes durch die Kohlensäure in der Kohle erfolge), stehen durchaus mit den Umständen, unter welchen diese Absorption stattfindet, im Widerspruch und werden ebensowenig durch die täglich zu beobachtenden Zahlen bestätigt, wie dies schon früher[2]) und auch neuerdings wieder[3]) aufs Bestimmteste nachgewiesen worden ist. Sind die Filter so weit ausgenutzt, wie es dem Betriebe entspricht, so wird der darin enthaltene und wegen der Stellung des Auslaufhahns nicht freiwillig ablaufende Saft mittelst Wasser langsam herausgedrückt und die dann noch in der Kohle zurückbleibenden Saftantheile durch weiteren Wassereinlauf verdrängt. Zu diesem „Absüssen“ der Filter wendet man zuweilen heisses besser aber kaltes Wasser an und setzt das Waschen so lange fort, bis die geringe im Absüsswasser enthaltene Saftmenge nicht mehr die weitere Arbeit lohnend erscheinen lässt. Zur Erkennung dieses Punktes benutzt man am Besten Aräometer mit solcher Scala, dass Zehntel Procente daran mit Sicherheit abgelesen werden können. Das Absüsswasser entfernt zwar zunächst Saft, zugleich aber auch mehr oder weniger von den früher aus dem Saft absorbirten fremden Stoffen (Stammer[4]). Auch beim sorgfältigsten Absüssen bleibt schliesslich eine gewisse Menge Zucker in der Kohle zurück, dessen Gewinnung zu viel Wasser zum Lösen erfordern würde. Der Verlust, welcher in dieser Weise entsteht, ist bei starker Filtration nicht unbeträchtlich, obwohl nur selten direct und genau bestimmt[5]).

In Bezug auf „Wiederbelebung“ der Knochenkohle (vergl. Beinschwarz 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 770) haben wir hier noch Folgendes zu bemerken.

Diejenigen analytischen Bestimmungen, welche am häufigsten zu machen sind, und nach welchen man sich auch bei der Fabrikpraxis zu richten hat, sind die des Kalk- und des Gypsgehaltes der Knochenkohle:

1) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLX, S. 304; polyt. Centralblatt 1861, S. 1087; Wagner, Jahresber. 1861, S. 435; Otto, landwirthsch. Gewerbe Bd. II, S. 296 Anmerk. — 2) Hodeck, Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1857, S. 3. — 3) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXII, S. 62; Zeitschr. f. Rübenzuckerindustrie 1862, S. 179; Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 392. — 4) A. a. O. S. 38. — 5) Dingler's Polyt. Journ. Bd. CLXX, S. 121; Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie Bd. XIII, S. 104; Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. III, S. 335.

72*

Zahlreiche Methoden sind schon für die Bestimmung des Kalkes angegeben worden, ohne dass jedoch die meisten derselben die Bedingung hinlänglicher Genauigkeit und gleichzeitig rascher Ausführbarkeit befriedigend erfüllt hätten. Die älteste Schatten'sche Methode ist für ganz unzuverlässig längst erkannt und verschwindet mehr und mehr; die eigentliche analytische Methode, an welcher lange festgehalten wurde, weil man sie trotz ihrer Umständlichkeit wegen der genaueren Resultate vorziehen zu müssen glaubte, ist als ebenfalls mit erheblichen Fehlern behaftet befunden. Nach Stammers[1]) Untersuchungen der verschiedensten Methoden ist die von Scheibler[2]) den anderen bekannten Verfahrungsarten durchaus vorzuziehen, was Andere[3]) bestätigen; während auch die von Otto[4]) empfohlene Prüfungsmethode keine genauen Resultate giebt. Der Scheibler'sche Apparat bestimmt den Kalk nach dem Volumen der aus der Knochenkohle durch Salzsäure vertriebenen Kohlensäure unter Anbringung der verschiedenen erforderlichen Correctionen. Da ausser den angeführten Quellen auch eine specielle Beschreibung mit Abbildung und Gebrauchsanweisung erschienen ist[5]), so können wir hier von einer weiteren Auseinandersetzung dieser Methode absehen, welche sich durch Leichtigkeit und Schnelligkeit der Ausführung bei genügender Genauigkeit auszeichnet.

Da von dem Kalkgehalte der Knochenkohle die Entkalkung der Zuckersäfte zunächst bedingt wird, so muss man sich, wie oben bemerkt, bei der Wiederbelebung mit dem Ausziehen des Kalkes durch die Säure nach der bezweckten Entkalkung richten. Einen Normalkalkgehalt für alle Umstände aufzustellen und nach Beibehaltung desselben zu streben, geht nach den Gründen, welche schon früher angegeben sind, nicht an, indem je nach der verschiedenen Arbeit auch eine verschieden starke Entkalkung gewünscht und erzielt werden muss. Als Grenzen kann man annehmen, dass sich der Gehalt der gebrauchten Kohle auf zwischen 7 bis 12 Proc. kohlensauren Kalk erhalten muss; die verschiedenen Fabriken befolgen hierin ihre eigenen Normen. Zu beachten ist, dass alle Angaben, welche auf Grund der gewöhnlichen analytischen Methoden erhalten werden, viel höher sind als diejenigen, welche sich auf die Bestimmung der Kohlensäure gründen, dass man also bei Beurtheilung der einzelnen Fälle auf diese Verschiedenheit der Methoden Rücksicht nehmen muss. Es ist natürlich sehr leicht, nach dem Kalkgehalt der Kohle und der einmal festgesetzten Höhe des normalen Gehalts diejenige Menge Salzsäure vorher zu bestimmen, welche in der laufenden Arbeit bei der jedesmaligen Wiederbelebung angewendet werden muss. Wiederholte Versuche müssen aber immer dazu dienen, die Wirkung zu controliren.

Steigt der Kalkgehalt der Knochenkohle über eine gewisse Grenze,

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXV, S. 45 u. 135; Fresenius, Zeitschr. f. analytische Chem. 1863, Bd. II; Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1862, S. 307; Jahresber. für Zuckerfabrikation Bd. I, II, S. 251. — [2]) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie Bd. IX, S. 285, Bd. XI, S. 525; Zeitschr. für Chemie u. Pharmacie Bd. III, S. 721; Jahresber. für Zuckerfabrikation Bd. I, II, S. 244. — [3]) U. A. Frank in der Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1862, S. 178. — [4]) Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1861, S. 416; Stohmann und Siemens, die Zuckerfabrikation S. 181; Otto, landwirthsch. Gewerbe Bd. V, 2. Aufl., S. 338. Ueber diese Methode s. auch Weiler, in der Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie 1862, S. 153. — [5]) Berlin, Feister'sche Buchhandlung.

so entkalkt sie nicht allein nicht oder sehr wenig, sondern sie übt auch ihre sonstigen Absorptionseigenschaften in sehr geringem Maasse aus, wird daher in jeder Weise unwirksam und kann sogar eine sehr nachtheilige Veränderung des Saftes veranlassen.

Die Bestimmung des Gypsgehaltes der Knochenkohle geschieht in der gewöhnlichen Weise; sie ist namentlich da von Wichtigkeit, wo man gypshaltiges Wasser gebrauchen muss und wo man daher mit den mancherlei Schwierigkeiten zu kämpfen hat, welche der Gypsgehalt der Säfte mit sich bringt. Uebersteigt der Gypsgehalt der Knochenkohle ein gewisses Maass, so kann sie nicht allein keinen Gyps mehr aufnehmen, sondern sie tritt sogar an sehr reine Zuckerlösungen Gyps ab. Es lassen sich indessen auch hierfür bestimmte Normen nicht geben, da der Gypsgehalt, welchen die Kohle jedesmal nach der Entgypsung (durch Auskochen mit Soda) sehr rasch und constant wieder annimmt, je nach dem Wasser und der besonderen Methode der Wiederbelebung ein verschiedener ist und man sich nach dieser in jeder Fabrik erfahrungsweise zu ermittelnden Grösse zu richten hat, wenn man beurtheilen will, ob es erforderlich ist, die Kohle mit Soda zu behandeln. Die verhältnissmässige Umständlichkeit, mit welcher die Gypsbestimmung gegenüber der Kalkbestimmung in der Kohle verbunden ist, macht es aber leider schwieriger, diesem Punkte die gehörige Aufmerksamkeit zu widmen, weshalb manche Fabriken ihre Kohle regelmässig in jeder Campagne ein- oder zweimal zu entgypsen pflegen.

Neben der Säuerung der Kohle zur Entfernung des jedesmal aufgenommenen Kalkes wird die Gährung und das Glühen zur Zerstörung der aufgenommenen organischen Bestandtheile namentlich des Farbstoffs angewandt. Die Gährung ist entweder eine nasse oder eine trockene, ohne dass man bestimmt angeben könnte, welche von besserer Wirkung wäre; vergleichende Versuche haben wenigstens gezeigt, dass, wenn beide richtig verlaufen sind, die Entfärbung für gleiche Säfte keinen Unterschied darbot. Man richtet sich daher mit der Annahme der einen oder anderen Methode nach den vorhandenen Räumlichkeiten und anderen äusseren Umständen. Beim Glühen hat man eine so hohe Temperatur anzuwenden, dass alle organischen Stoffe vollkommen zerstört werden, muss sich aber bei starkem Betriebe und Kohlenbedarf vor zu grosser Erhitzung hüten, welche bei nicht hinreichender Abkühlung der Kohle in den Cylindern leicht empfindliche Verluste durch Verbrennen des Kohlenstoffs bei Luftzutritt veranlasst.

Man kann sich von der vollkommenen Zerstörung der organischen Stoffe in der Kohle dadurch überzeugen, dass man sie mit concentrirter Natronlösung auskocht, wobei sich ein farbloses Filtrat ergeben muss. Bräunliche Farbe deutet darauf hin, dass der Glühprocess zu kurz oder nicht stark genug war. An einer geeigneten Controlirung des letzteren durch Pyrometer oder dergleichen fehlt es bis jetzt.

Auf die Entfernung der aufgenommenen Salze wird leider noch nicht hinreichende Aufmerksamkeit verwendet; es findet eine solche zwar in der Regel statt, aber nicht immer in der wirksamsten Weise. Die grösste Aufmerksamkeit ist auf reichlichen Zufluss möglichst heissen Wassers zum Waschen, so wie darauf zu verwenden, dass durch nachfolgendes Ausdämpfen das zurückbleibende unreine Wasser vollständig entfernt wird. Die beste sich neuerdings mehr und mehr verbreitende Waschmaschine ist die Klusemann'sche, welche

die Ausführung der Kohlenwäsche, wie sie mit der Hand geschehen würde, auf mechanischem Wege nachahmt.

Von den neuerdings in Vorschlag gebrachten Methoden der Knochenkohlen-Wiederbelebung haben wir nur derjenigen zu gedenken, welche das Glühen durch eine Behandlung mit kohlensaurem oder kaustischem Natron ersetzen sollte. Sie fand eine Zeit lang viel Anklang, ohne sich jedoch dauernde Aufnahme zu verschaffen. Die Untersuchungen über diese Methoden haben ihre Mangelhaftigkeit in mehr als einer Beziehung nachgewiesen [1]). Die übrigen Vorschläge zu ähnlichem Zweck verdienen keine Beachtung.

Es ist schon oben bemerkt worden, dass verschiedene Verfahrungsweisen angegeben worden sind, welche dahin zielen sollen, die Anwendung von Knochenkohle, welche unbestritten grosse Kosten und viel Arbeitsaufwand verursacht, zu beseitigen oder doch zu vermindern und wir haben schon eines der betreffenden Verfahren näher besprochen. Es ist an dieser Stelle noch des Verfahrens von Pesier [2]) Erwähnung zu thun, bei welchem die ganze Filtration beseitigt und durch die Behandlung der Säfte mit Spiritus ersetzt wird. Der Rübensaft wird wie gewöhnlich geschieden, klar abgezogen, einige Zeit gekocht, dann theilweise mit Kohlensäure saturirt. Nach einigen Minuten Ruhe decantirt man und concentrirt den Saft auf 27 bis 28° Baumé. Hierauf wird er mit seinem dreifachen Volum Alkohol von 90 Proc. gemischt, wodurch der grösste Theil der Salze Pektin u. s. w. als ein schwärzlicher dicker Niederschlag gefällt wird, während der Zucker in der hellen und wenig gefärbten Flüssigkeit gelöst bleibt. Diese wird der Destillation unterworfen und so der Alkohol für die weiteren Operationen wieder gewonnen. Der zurückbleibende Syrup wird direct oder nach einer geringen Filtration verkocht. Es werden von Pesier noch einige unwesentlichere Abweichungen bei der Scheidung und bei der Saturation in Vorschlag gebracht und ein besonderer ganz verschlossener Apparat, der in der angegebenen Quelle beschrieben und abgebildet ist, zu allen Operationen mit Spiritus benutzt.

Der nach mehreren Fällungen erhaltene schleimige Niederschlag wird mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Wasser verdünnt und endlich in einem besonderen Kessel abdestillirt. Der Rückstand von dieser Destillation wird als Melasse verkauft, die in den Brennereien verbraucht wird. Sie soll 3 bis 4 Proc. des in Arbeit genommenen Zuckers und verhältnissmässig mehr Salze als die gewöhnliche Melasse enthalten.

Man gebraucht zu einer täglichen Verarbeitung von 100000 Kilogr. Rüben ein laufendes Quantum von 75 Hectoliter Alkohol; stündlich kann man leicht 21 Hectoliter wieder condensiren und verliert dabei täglich 80 bis 100 Liter. Dieser geringe Verlust, der allein die Möglichkeit der ganzen Arbeit bedingt, wird durch die vollkommene Construction des ganzen Apparates herbeigeführt.

Man soll ohne Knochenkohle einen sehr schönen Zucker erhalten, dessen Qualität durch eine geringe Menge von Knochenkohle noch verbessert werden kann. Das Verfahren soll bereits in mehreren

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 141; Bd. CLXVI, S. 291; Jahresber. f. Zuckerfabrikation, Bd. I u. II, S. 356 u. S. 361.

[2]) Bulletin de la société d'encouragements, August 1862, S. 449; Dingler's polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 366; Jahresber. f. Zuckerfabrikation, Bd. I u. II, S. 287.

französischen Fabriken im Grossen angewendet worden und damit eine bemerklich grössere Zuckerausbeute resultirt sein.

So sinnreich indessen die ganze Methode erscheint, und obwohl der Weingeist anscheinend eine beträchtliche Reinigung der Säfte bewirkt, so hat sie doch nach Untersuchungen Stammer's[1]) nur geringen Werth im Vergleich zu den jetzt üblichen Saftbehandlungsweisen und dürfte daher keine grosse Verbreitung finden.

Wir kehren hiernach zu der Beschreibung der gewöhnlichen Arbeit zurück.

Der aus den Filtern kommende „Dünnsaft" wird alsbald vor seiner zweiten Filtration zu Dicksaft verkocht.

Die früher hierbei gebräuchlichen offenen mit freiem Feuer geheizten Pfannen sind fast gänzlich ausser Gebrauch gekommen und finden sich nur noch in einigen wenigen kleinen Fabriken. Etwas häufiger bedient man sich noch der offenen Dampfpfannen, in welchen der direct vom Kessel kommende Dampf in einer auf verschiedene Weise construirten Rohrleitung den darüber befindlichen Saft erhitzt. Die Saftdämpfe entweichen durch eigene Mäntel und Schlote, und der Erhitzungsdampf wird durch sogenannte Wasserfänge, Dampffänge oder Dampftöpfe (Automaten) möglichst vollständig ausgenutzt.

In den meisten Fabriken bedient man sich aber gegenwärtig geschlossener Verdampfapparate, welche die Eigenthümlichkeit haben, dass sie mit sehr vermehrter Heizfläche und vermindertem Luftdrucke arbeiten und daher die Benutzung des schon zum Betriebe der Dampfmaschinen gebrauchten sogenannten Retourdampfes ermöglichen. Ausserdem sind zwei oder drei dieser Verdampfapparate in solcher Weise mit einander verbunden, dass die im ersten und zweiten entwickelten Saftdämpfe im zweiten und dritten Apparate den Saft zum Kochen erhitzen; die Luftverdünnung ist bei den mit Saftdampf kochenden Theilen stärker als in den mit Maschinendampf arbeitenden, und somit ist es möglich mit den Saftdämpfen den concentrirteren Saft zum Kochen zu bringen. Die Apparate haben die Gestalt stehender Cylinder und die Heizfläche wird zumeist durch Aufstellung zahlreicher verticaler Siederöhren nach Art der Locomotivkessel hergestellt. Der erste Cylinder nimmt den Dünnsaft vom Filter auf und wird durch Maschinendampf erhitzt, der concentrirtere Saft tritt dann mittelst eigenen Druckes allmälig in die oder den folgenden Cylinder über in dem Maasse, als aus dem letzten (dem zweiten oder dritten) der Dicksaft von der gewünschten Schwere abgelassen wird.

Die ersten derartigen Apparate wurden von Rillieux in Nordamerika construirt und dann später von Tischbein in den Magdeburger Fabriken eingeführt[2]). Sie hatten die Form liegender Cylinder, und die Heizröhren, durch welche der Dampf eintrat, lagen horizontal; der Saft umgab die Röhren von aussen. Verschiedene Nachtheile derselben veranlassten Robert, die Cylinder und ihre Röhren aufrecht zu stellen und zwar letzere so zwischen zwei durchlöcherten Böden anzubringen, dass der Saft die Röhren und den Raum darunter, sowie einen Theil des darüber befindlichen Raumes einnimmt, während

[1]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1863, S. 253; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXXI, S. 211.

[2]) Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXVI, S. 22; Bd. CXXXVII, S. 405.

der Retour- resp. Saftdampf in dem Zwischenraum zwischen beiden Böden die Röhren umspielt. Die Apparate werden jetzt durchgängig in dieser Weise gebaut und sind unter dem Namen der Tischbein'schen oder Robert'schen ziemlich allgemein eingeführt.

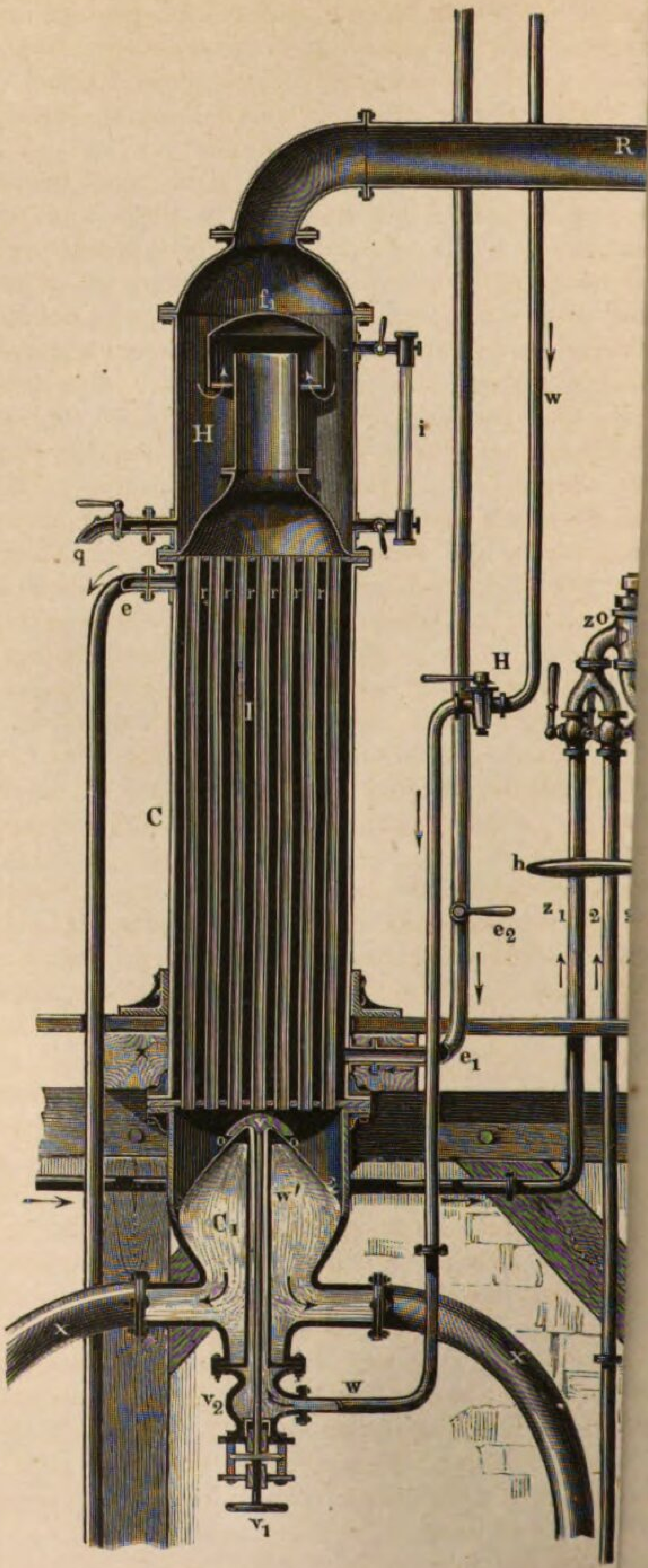
Indessen ist man in letzter Zeit wieder vielfach zu einer schon früher von Huber [1]) empfohlenen Construction zurückgekehrt, welche darin besteht, die Heizfläche durch in den Cylinderraum gelegte Schlangen herzustellen. Man kann diese in verschiedener Weise einrichten und erreicht dadurch zwar nicht immer die grosse Heizfläche der zahlreichen verticalen Sideröhren, wohl aber den Vortheil viel leichterer Reinigung und Reparatur, ungefährdeter Dichtigkeit (mithin Sicherheit gegen Saftverluste) und sehr erheblicher Kostenverminderung für neue Apparate sowohl wie für die Instandhaltung derselben.

Die einzelnen Körper dieser Apparate sind mit Uebersteigröhren, Standgläsern, Glasaugen, Röhren zum Einleiten des Saftes und Dampfes, Abflussröhren und den sonst erforderlichen Leitungen, Hähnen, Ventilen und Mannlöchern, sowie mit Manometer, Luft- und Fetthahn u. s. w. versehen und im Einzelnen in ziemlich verschiedener Weise construirt, ohne dass dadurch das Princip und dessen Anwendung beeinflusst würde. In dem letzten (dem zweiten oder dritten) Apparate wird die Luftleere durch reichliches Einspritzen von kaltem Wasser in einem mit dem Apparate verbundenen Raume, dem Condensator, und eine das Einspritz- und Condensationswasser die Luft und den unverdichtet gebliebenen Wasserdampf fortschaffende „nasse“ Luftpumpe bewirkt. Mit dem Condensator steht auch der Dampfraum der vorhergehenden Apparate in Verbindung, so dass hier die Verminderung des Druckes nicht allein durch die Condensation des Saftdampfes mittelst des Saftes im folgenden Apparate geschieht.

Der erste Apparat kocht mit dem Retourdampf, der gewöhnlich aus einem Dampfsammler („*Retourd'eau*“) mit etwa 5 Pfd. Ueberdruck entnommen wird; da die folgenden Apparate mit dem Saftdampf der vorhergehenden kochen, so erhalten sie weniger heissen Dampf; dennoch hat der darin enthaltene concentrirtere Saft bei gleichem Druck einen höheren Siedepunkt. Es muss also die Luftleere in dem letzten Apparate am stärksten sein, während sie in dem ersten fast unnöthig ist und nur dazu dient, das Kochen rascher von statten gehen zu lassen. Man drückt den Grad der Luftleere durch die Anzahl Zoll Quecksilber aus, deren Druck nicht mehr vorhanden ist und sagt also, in dem letzten Apparate steigt die Luftleere bis zu 16 bis 18 Zoll d. h. der Druck ist hier noch 12 bis 10 Zoll. Im ersten Apparate beträgt die Luftleere etwa 8 bis 10 Zoll (der Luftdruck also 20 bis 18 Zoll), je nachdem drei oder nur zwei Apparate vorhanden sind; häufig arbeiten aber auch die ersten Apparate ganz ohne Druckverminderung.

Der Grad der Luftverdünnung und dem entsprechend der Siedepunkt der Flüssigkeiten wechselt vornehmlich je nach der Construction und Wirksamkeit des Condensators, dann aber auch je nach der Menge und der Temperatur des Kühlwassers (Einspritzwassers), welche hier von solcher Wichtigkeit sind, dass die Verdampfkraft einer Fabrik wesentlich vom disponiblen Wasser bedingt ist. Ausserdem aber hat der

[1]) Dingler's polyt. Journ., Bd. CXLVIII, S. 152; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie, 1858, S. 575.


R
f1
H
i
w
q
e
I
C
H
h
z1
2
e2
e1
w'
C1
w
v2
v1

Grad der Dichtigkeit der Apparate und das richtige Verhältniss aller Theile Einfluss auf die Druck- und Temperaturunterschiede, mithin auf die Schnelligkeit der Verdampfung, und endlich ist nicht zu vergessen, dass die Incrustationen, welche die Wandungen der Siederöhren allmälig überziehen und die namentlich bei gypshaltigem Wasser nur mühsam und unvollständig zu entfernen sind, durch Verringerung der Wärmeleitung dem Kochen hinderlich sind.

Was die Entscheidung darüber betrifft, ob man besser drei oder zwei verbundene Apparate benutzt, so ist diese vom theoretischen Standpunkt natürlich leicht zu fällen, da drei Apparate mit derselben Menge Maschinendampf mehr Saft zu verkochen gestatten, als zwei; indessen reicht diese Rücksicht nicht immer hin, um sich in der Praxis allein darnach richten zu können; hier sind noch andere Gründe in die Wagschale zu legen. Wir müssen uns hier darauf beschränken, auf die Hauptpunkte aufmerksam gemacht zu haben und können nicht näher auf die Einzelnheiten der Wirkungsweise und Construction dieser äusserst sinnreichen und wichtigen Apparate eingehen [1]). Wir haben nur noch hervorzuheben, dass das hier in Anwendung gekommene Princip der Benutzung von Retour-(Maschinen-)Dampf zum Eindicken der Dünnsäfte eines der fruchtbringendsten in der Zuckerfabrikation ist, indem nur allein in Folge seiner Anwendung die Verarbeitung sehr verdünnter Säfte und somit eine vollkommnere Saftextrahirung ermöglicht worden ist. In den meisten Fabriken reicht der von den Maschinen kommende Dampf vollkommen aus, um allen Dünnsaft in Dicksaft zu verwandeln, und nur wo besondere Umstände, wie namentlich die sich rasch bildenden Incrustationen, die sehr weit getriebene Absüssung der Filter u. A. dazu nöthigen, wird eine gewisse Menge directer Dampf hinzugenommen.

Man pflegt endlich auch die Wärme des heissen Wassers, welches diese und die Vacuumapparate durch die Condensirung des Dampfes beim Einspritzen liefern, nochmals auszunutzen, indem man dieses Condensationswasser durch eine Pumpe nach einem hoch gelegenen Behälter schafft und von hier aus wenigstens die Tücherwäsche und die Kohlenwäschen mit ihrem Bedarf versieht.

Statt der meist üblichen sogenannten nassen Luftpumpen kann man auch „trockene“ anwenden, bei welchen der Condensator eine solche Stellung und Einrichtung hat, dass das Wasser von selbst abfliesst, die Pumpe also nur dazu dient, um die mit dem Wasser oder sonstwie in den Apparat eindringende Luft fortzuschaffen. Man bedarf dann für diese Pumpe natürlich einen viel geringeren Kraftaufwand und vermindert durch die hohe Stellung des Einspritzrohrs und der dorthin führenden Dampfleitung aus dem Kochapparate die Gefahr des Mitüberspritzens von Saft sehr erheblich. Zu diesem Zweck muss nur der Condensator so stehen, dass das Rohr für das zu entfernende warme Wasser eine Höhe von etwa 36 bis 38 Fuss erhält; dieses Rohr steht unten in einem kleinen Wasserbecken und stellt somit einen Wasserbarometer dar, aus dessen unterem Becken das oben zukommende Wasser fortwährend abfliesst.

Das Eintreten des Dünnsaftes (in Folge der Luftleere) in den er-

[1]) Eine ausführliche Besprechung und specielle Erörterung der theoretischen und praktischen Verhältnisse derselben enthält das Werk von Walkhoff: der praktische Rübenzuckerfabrikant. Braunschw. Friedrich Vieweg u. Sohn.

sten und das Austreten des Dicksaftes an dem letzten (zweiten oder dritten) Apparat geschieht entweder continuirlich oder von Zeit zu Zeit, nachdem man die richtige Dichtigkeit an einer Probe ermessen hat; diese beträgt in der Regel 50 bis 52 Proc. Balling (28° Baumé) heiss gewogen, obwohl es gewiss rationeller wäre, hier eine geringere Concentration eintreten zu lassen, und den Dicksaft erst nach der zweiten Filtration weiter zu verkochen.

Der abfliessende Dicksaft wird durch einen Saftheber (Montejus) nach einem Sammelkasten gedrückt, wo er vor der Filtration zur Siedehitze gebracht werden muss. Da er meistentheils beim Kochen etwas trübe geworden ist, so setzt man hier gewöhnlich etwas Blut zu und klärt ihn dadurch beim Aufkochen; der Schaum wird abgeschöpft, der Saft durch Sackfilter und dann auf die Kohlenfilter und zwar wieder über Doppelfilter gelassen, um von diesen als filtrirter Dicksaft, oder Klärsel zum Fertigkochen im Vacuum zu gelangen.

Selbst diejenigen Fabriken, welche noch Dünnsaft auf freiem Feuer einkochen, haben für das Fertigkochen des Dicksaftes zum Krystallisationspunkte meistens Vacuumapparate aufgestellt; offene Dampfpfannen zu diesem Zwecke dürften nur noch in wenigen kleineren Fabriken zu finden sein. Der grosse Vortheil der geschlossenen Pfannen oder des Vacuums (des „Apparats") besteht hauptsächlich in der beträchtlichen Erniedrigung des Siedepunktes. Dadurch wird verhindert, dass ein Theil des Zuckers während des Siedens seine Krystallisationsfähigkeit einbüsst, und zugleich die Möglichkeit gegeben, den Siedepunkt in gewissen Grenzen variiren zu lassen, die Temperatur der Krystallisation zu reguliren und so nach Belieben bald die eine bald die andere Art der Ausscheidung von Zucker aus der concentrirten Lösung herbeizuführen.

Fig. 68 zeigt einen der Vacuum-Apparate, wie sie in neuester Zeit ausgeführt werden [1]). *V* ist die Kochpfanne mit dem cylindrischen Aufsatze *D*, dem „Dome", *C* der Condensator; beide sind durch das Rohr *B* verbunden. Der Eintritt der zu verkochenden Flüssigkeit, das „Aufsaugen" oder „Aufziehen", geschieht durch das Rohr *z*, den „Saughahn" z^0 und die „Saugrohre" z^2, z^3, z^4, von denen z^2 Dicksaft, z^4 Melisklärsel aus unter dem Vacuum stehenden Reservoiren, z^3 aber Syrupe aus den Bassins der Füllstube „aufzieht". Das Aufsaugen wird durch den äusseren Luftdruck nach im Innern des Apparats hergestellter Luftleere bewirkt. Das Rohr z^1 führt Wasser zum Reinigen ins Vacuum. Die Erhitzung des Saftes geschieht immer mittelst directen Dampfes, welcher aus *d*, einer Verzweigung des direct aus den Dampfkesseln gespeisten „Hauptdampfrohres", theils durch das Ventil d^1 in die Doppelschlange *s*, theils durch d^2 in den Raum zwischen beiden Böden des Vacuums, den „Doppelboden" *b* einströmt. Doppelboden und Schlange werden bald abwechselnd jede allein, bald beide zusammen während des Kochens geheizt. Nach geschehener Circulation wird der Dampf (jetzt „Retourdampf") nebst dem condensirten Wasser durch die „Retourrohre" *s'* (aus *s*) und *b'* (aus *b*) abgeführt, entweder direct in den gemeinschaftlichen Dampfsammler (das *Retour d'eau*), oder besser erst in „Wassertöpfe" (Automaten, Dampftöpfe), welche das Condensations-

[1]) Der in der Zeichnung dargestellte Apparat ist von Fr. Zickerick in Wolfenbüttel construirt und zeichnet sich durch hohe Leistungsfähigkeit aus.

wasser zurückhalten, so dass kein Dampf unbenutzt bleibt. Der Lufthahn *l* des Doppelbodens wird nur geöffnet, um den Heizdampf rasch aus- und kalte Luft eintreten zu lassen behufs rascher Abkühlung der Pfanne, sei es am Ende der Kochung oder auch während derselben bei Ueberhitzung des Saftes.

Um sich genaue Kenntniss von dem Fortgange der Concentration und der Beschaffenheit des kochenden Syrups zu verschaffen, ist der „Probestecher" *p* (Probestock, Sonde) vorhanden, der eine einfache und sinnreiche Construction hat, durch die es möglich ist, kleine Proben aus dem Innern zu erlangen, ohne Luft in den Apparat zu lassen [1]). *t* das Thermometer, ragt tief in die Flüssigkeit; *m* Barometer (jetzt sehr häufig Federmanometer). *g* Lufthahn, Fetthahn, um zur Niederschlagung hochschäumender Syrupe entweder Luft oder Fett (Oel, Butter oder Talg) ins Innere zu lassen. *u* und *u'* Glasaugen, *u* zum Hineinsehen und Beobachten der daran gespritzten kochenden Masse, *u'* zum Beleuchten mittelst einer davor angebrachten Lampe oder Gasflamme. Das Mannloch *y*, ist durch einen Schraubendeckel luftdicht geschlossen. Der Conus *c*, entweder ganz aus Rothguss bestehend, oder oben mit dickem Gummi überzogen, schliesst die untere Oeffnung der Pfanne luftdicht, indem er durch den Hebel *h*, den wieder der Hebel *h'* (die „Gabel") niederdrückt, fest dagegen gepresst wird. Die fertiggekochte Zuckermasse (Füllmasse) wird durch *a* und den Trichter *T* in die Füllstube abgelassen, entweder in den „Kühler" *K* zur Weiterbehandlung, oder gleich mittelst Füllbecken in die Krystallisationskasten.

Das Rohr *n* soll die Abzugsöffnung der Dämpfe verengen, um das bei hoher Füllung und zähflüssigen Syrupen so leicht mögliche Ueberkochen zu erschweren; etwa überkochende Masse wird durch die „Fangklappe" *f* im Dome *D* zurückgehalten und fliesst durch die Löcher *kk* wieder ins Vacuum. An dem „Glasstande" (Standzeiger, Niveauzeiger) *i* erkennt man, ob Ueberkochen stattgefunden hat.

Die aus dem kochenden Safte sich entwickelnden Dämpfe (der „Brüden") treten nun, dem Zuge der Luftpumpe folgend, durch *n* und *R* in den Condensator. Dieser kann in verschiedener Weise eingerichtet sein und besteht hier aus drei Theilen: 1) dem „Sturzkessel" (Uebersteiger) *H* zur Aufnahme des übergekochten und durch die Fangklappe *f'* vom Weitergehen in den Condensationsraum zurückgehaltenen Saftes, der durch den Hahn *q* abgelassen wird; 2) dem „Röhrencondensator" *J* — einer Vorrichtung wie das Kühlfass eines Destillirapparates — worin die Dämpfe durch eine grosse Anzahl aussen von kaltem Wasser umflossener Messingröhren *rr* gehen und an deren inneren Wandung (ca. 12,000 □' Kühlfläche) in erheblichem Maasse condensirt werden; 3) dem Einspritzkörper *C*, worin sie mit einer trichterförmig ausströmenden Wasserhaut *o* zusammentreffen, und aus welchem endlich die „nasse" Luftpumpe das aus Saftdämpfen und kaltem Wasser entstandene warme Wasser nebst der durch das Einspritzen hineingekommenen Luft durch die weiten Röhren *xx* entfernt.

Zur Erzeugung der Wasserhaut *o* trägt das Rohr *w'* oben eine trichterförmige Umbiegung, über welche das Ventil *v* mit seiner con-

1) Abgebildet und beschrieben u. A. in Otto, landw. Gew. 5. Aufl. Bd. II. S. 248.

caven Unterfläche genau parallel passt und, mit seinem mittleren kegelförmigen Theile in das Rohr w' tretend, oben an der Mündung des letzteren eine schmale ringförmige Oeffnung erzeugt, deren Weite am Radgriffe v_1 beliebig gestellt werden kann, meistens aber ein für allemal auf ein bestimmtes erfahrungsmässig ermitteltes Maass ($^1/_8$″ bis $^3/_{16}$″ nach Angabe der an den Stegstützen des Ventiles v_2 befindlichen Scala) fixirt wird. Durch H, den „Stellhahn", wird die Menge des aus dem obengelegenen Wasserbassin zuströmenden Einspritzwassers regulirt, also die Dicke der Wasserhaut o bestimmt. Das Gehäuse von H trägt zu dem Zwecke eine kreisförmig scalirte „Stellscheibe", auf der ein am Küken des Hahns befestigter Zeiger die Oeffnungsweite desselben anzeigt, die meistens eine erfahrungsmässig bestimmte (Viertel-, Dreiachtel-, Drittel- „Stellung" d. h. Hahnöffnung u. s. w.) für eine bestimmte Intensität des Kochens zu sein pflegt, also geändert werden muss, je nachdem sich die den Verlauf des Kochens bedingenden Einflüsse (Thätigkeit der Luftpumpe, Stärke der Dampfspannung) ändern.

Der Nutzungswerth eines Apparates wird in der Praxis beurtheilt nach seiner Verdampfungsfähigkeit, nach der Zeitdauer eines Sudes; je kürzer diese unter sonst gleichen Umständen, desto mehr entspricht der Apparat seinem Zwecke, desto werthvoller ist er dem Zuckerfabrikanten. Es kann nicht gleichgültig sein, ob eine so bedeutende Quantität Saft $1^1/_2$ Stunden oder 2 Stunden, oder noch länger im Kochen erhalten werden muss. Eine gute Condensation ist, wie die Erfahrung ergeben, der Hauptfactor zur Erzeugung einer schnellen Verdampfung. Der oben dargestellte Apparat kocht ein Rohzuckersud von ca. 65 Ctr. Dicksaft von 46° Brix (kalt gewogen) in ca. $1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Stunden fertig zu $33^1/_3$ Ctr. Füllmasse von 90° Brix (kalt gewogen), verdampft also in dieser Zeit $32^2/_3$ Ctr. Wasser. Ein so günstiges Resultat wird nicht erreicht — bei übrigens ganz gleichen Bedingungen (z. B. gleich kräftiger Luftpumpe und ebenso grosser Heizfläche) — mit der jetzt noch allgemein benutzten Condensation älterer Construction, bei der die Röhrenabkühlung J ganz fehlt und das Wasser gewöhnlich nicht in Form einer zusammenhängenden Fläche, sondern aus einem siebartig durchlöcherten Rohre als feiner Regen eingespritzt wird. Der Unterschied in der Wirksamkeit beider Condensationen ist bedeutend: dieselbe Saftmenge erfordert zum Fertigkochen bei Anwendung ersterer Condensation durchschnittlich 30 Proc. weniger Zeit, als bei der Anwendung letzterer. Der Röhrencondensator J bietet ausserdem noch den Vortheil, eine grosse Quantität warmen, völlig reinen Wassers, das vielfältige Benutzung z. B. zur Kohlen-, Tücher- oder Sieb-Wäsche finden kann, umsonst zu liefern. Der Zufluss e_1 des Kühlwassers wird durch einen dem „Kocher" zur Hand befindlichen Hahn e_2 beliebig regulirt. Das Abflussrohr e leitet das warme Wasser in ein dazu bestimmtes Bassin.

Bei der älteren Einspritzung durch feine Löcher ist man, vorzüglich bei stark incrustirendem Wasser, sehr oft genöthigt, das Einspritzrohr zu wechseln (bei schlammigem Wasser sogar im Verlaufe ein und desselben Sudes) und die verstopften Löcher auszubohren, während bei der hier abgebildeten Einrichtung nur dann und wann das Ventil v in dem Maasse höher gestellt zu werden braucht, wie sich die obere Mündung von w' durch Incrustation erhöht.

Die Luftleere in diesem Apparate geht unter der Voraussetzung

der erforderlichen günstigen Constructionsverhältnisse bis zu 24 bis 26 Zoll (oder einem Luftdrucke von 4 bis 2 Zoll) und erniedrigt sonach den Siedepunkt der hier verkochten concentrirten Lösungen auf 65⁰ bis 80⁰ C. Die Folge hiervon ist die schon oben erwähnte Vermeidung des schädlichen Einflusses der höheren Temperatur auf den Zucker und die Beschleunigung der Abdampfung. Die Dämpfe des kochenden Klärsels werden hier nicht wieder benutzt: eine Combinirung zweier Apparate nach dem System der Dünnsaftverdampfapparate ist nämlich wegen der erforderlichen genauen Regulirung der verschiedenen Umstände nicht angebracht. In den Vacuumapparaten werden nun in Fabriken, die nicht allein Rohzucker verarbeiten, auch diejenigen Klärsel fertig gekocht, welche nach dem Ausfüllen Brodzucker geben sollen; die nachfolgenden allgemeinen Bemerkungen über das Kochen beziehen sich also auch auf diese Art Material.

Man unterscheidet bei dem letzten Kochen das Blankkochen und das Kochen auf Korn. Ersteres ist eine einfache Concentration des Saftes bis zu demjenigen Punkte, bei welchem nach dem Erkalten eine Krystallisation in einem solchen Umfange eintritt, wie ihn die Qualität des Saftes und die Möglichkeit der Trennung der Krystalle von dem Syrup (die Mutterlauge) bedingt. Man kocht nur die geringeren Producte blank, also alle Nachproducte der Rohzuckerfabrikation und die geringeren der Raffinerie sowie in sehr vielen Fällen den auf Rohzucker zu verarbeitenden Dicksaft. Solche Massen fliessen dann klar aus dem Vacuum in die Krystallisirbehälter oder in die Kühler („Kuhler") oder die Wärmepfannen, worin sie durch Abkühlen oder Anwärmen die richtige Temperatur zum Ausfüllen in die Formen erhalten; sie krystallisiren dann erst während des Erkaltens. Bei besseren (verhältnissmässig zuckerreicheren) Producten erlaubt die niedrige Temperatur im Vacuum schon die Ausscheidung grösserer Mengen Krystalle in dem Apparate selbst. Beim Verkochen von Dicksaft (auf Rohzucker) wird es hierdurch möglich, gleich bei der ersten Krystallisation mehr Zucker zu erhalten, was immerhin ein Gewinn ist, da alle späteren Krystallisationen erneuerte Arbeit und Kosten verursachen. Beim Verkochen der zu geschlossenen festen Broden (Melis oder Raffinade) bestimmten Klärseln ist aber ein solches Kochen auf Korn geradezu nothwendig. Die Bildung der Krystalle in der kochenden Masse wird dadurch bewirkt, dass man in einem bestimmten Moment frischen kälteren Saft in den Apparat eintreten lässt („einzieht"). Dadurch entsteht eine grössere Durchsichtigkeit, eine momentane Abkühlung und ein mechanischer Anstoss, wodurch sich zuerst feine Krystalle bilden, die dann beim fortgesetzten Kochen in der richtigen Weise vermehrt und vergrössert werden müssen.

In der passenden Regulirung der schwächeren oder grösseren Safteinzüge, in der Auswahl der hierzu geeigneten Beschaffenheit des siedenden Klärsels (welchen man an der an das Glasauge aufspritzenden Masse oder an der mit dem Probestock entnommenen Probe erkennt), in der richtigen Behandlung des Heizdampfes und des Kühlwassers, also in der Leitung von Temperatur und Druck, und in der Anpassung aller dieser Verhältnisse an die Beschaffenheit des jedesmal in Arbeit befindlichen Productes, besteht die Kunst des Siedens. Ohne sich anders als durch Erfahrung, die Probe und das Ansehen des Klärsels, sowie durch die allgemeinen Gesetze der Kry-

stallbildung leiten zu lassen, muss man je nach Bedürfniss kleine oder grosse feine oder matte Krystalle, eine geschlossene oder eine lose Krystallisation erzielen können. Dadurch wird es möglich, bei der Rohzuckerfabrikation aus einem gegebenen Syrup oder Dicksaft die grösstmögliche Krystallabscheidung zu bewirken und bei dem Kochen von Brodzucker die Waare in derjenigen Beschaffenheit herzustellen, wie sie im Handel verlangt wird.

Das Wichtigste für die ganze Operation des Kochens ist, wie man leicht erkennt, die Bestimmung des Punktes, bis zu welchem das Abdampfen fortgesetzt werden muss, d. h. also bei welchem man den Dampf abzustellen, die Pumpe abzuhängen, den Lufthahn zu öffnen und die Masse abfliessen zu lassen hat. Bei dem Kochen auf Korn, namentlich bei der Herstellung des Brodzuckers ist hiernach die richtige Wahl der Temperatur, auf welche man die fertig gekochte Masse vor dem Ausfüllen in die Formen bringt, besonders zu beachten. Beide Punkte sind je nach Beschaffenheit des Klärsels verschieden. Es lassen sich alle die zahlreichen hier vorkommenden feinen Unterschiede und Verhältnisse nicht deutlich auseinandersetzen; die richtige Behandlung der kochenden Masse lässt sich eben nur durch Erfahrung und Uebung erlernen. Zum besseren Verständniss können indess für das Kochen auf Korn, als das schwierigere noch folgende allgemeine Grundsätze hier angeführt werden.

Nicht allein der Zeitpunkt des Nachziehens, sondern auch die Menge des nachgezogenen Klärsels ist von dem grössten Einflusse auf das Product und richtet sich ausser nach der Beschaffenheit der beabsichtigten Waare auch nach derjenigen des verarbeiteten Klärsels.

Je dünner der Saft oder das gezogene Klärsel desto grössere Krystalle sind daraus zu erzielen, weil die jedesmalige Concentration dann langsamer erfolgt als bei Einziehung von concentrirterem Klärsel.

Je stärker und kräftiger man die einzelnen Krystalle zu erhalten wünscht, bei desto leichterer Probe muss man jedesmal einziehen.

Je feiner die Krystalle werden sollen, desto concentrirter muss die Masse im Apparate beim Nachziehen eingedickt sein.

Je gröber man das Korn haben will, desto grösser ist die eingezogene Saftmenge zu nehmen. Für feineres Korn muss man weniger und öfter nachziehen. Je härter und fester der Zucker werden soll, um so heisser muss man ausfüllen.

Wir kehren nun nach diesen allgemeinen Bemerkungen über das Kochen zur Rohzuckerfabrikation im Speciellen zurück.

Die fertig gekochte Masse, die nun Füllmasse heisst, bleibt, wenn sie blank gekocht war, bis zur eingetretenen Krystallisation in den sogenannten Kühlern [1]) stehen, in denen man auch wohl mehrere Sude vereinigt; unter Umrühren giebt man ihr die gewünschte Temperatur. Auf Korn gekochte Masse wird sofort ausgefüllt. Die Krystallisation erfolgt um so schneller, je zuckerreicher die Masse ist, je besser gereinigt also der Dicksaft zum Verkochen kam. Eine gute Krystallisation wird begreiflich wesentlich erleichtert durch passende Erwärmung und langsame Abkühlung des Locales, worin die gefüllten Gefässe aufgestellt werden, der Füllstube oder des Füllhauses.

[1]) In vielen Fabriken kommt die Rohzuckerfüllmasse nicht in den Kühler, sondern man lässt sie aus dem Vacuumapparat in die Füllbecken fliessen, und bringt sie dann in die Schützenbach'schen Kasten oder Krystallisirkasten.

Zum Einfüllen der zu Rohzucker bestimmten Füllmasse bedient man sich entweder vier- oder fünfeckiger blechener sogenannter Schützenbach'scher Kasten von circa 200 bis 240 Pfd. Inhalt, oder runder konischer Formen von der Art der Hutzuckerformen, jedoch viel grösser, von 100 bis 150 Pfd. Inhalt. Sie heissen je nach ihrer Grösse Lomps- (Lumpen-) oder Baster- (Bastard-) Formen, und bestehen aus angestrichenem und lackirtem Eisenblech, während die älteren Formen aus gebranntem Thon fast ganz verschwunden sind. Sowohl Kasten wie Formen haben an der untersten Stelle eine Oeffnung, welche zum Ablauf des Syrups nach dem Auskrystallisiren des Zuckers dient und vor dem Füllen mittelst eines Leinwandpfropfens verstopft wird.

Beim Erkalten scheidet sich ein grosser Theil des Zuckers krystallförmig aus, während eine concentrirte Lösung von Zucker und Nichtzucker als Syrup zwischen den Krystallen bleibt, welcher natürlich an letzterem verhältnissmässig reicher ist als die Füllmasse. Die einzelnen Krystalle sind, wenn sie nicht eine gewisse Grösse überschreiten, völlig reiner Zucker; in ihre Masse selbst geht kein fremder Körper mit ein; es handelt sich also zur Reinerhaltung des Zuckers nur darum, Krystalle und Syrup vollkommen von einander zu trennen. Kocht man sehr leicht, so erhält man namentlich bei ganz langsamem Erkalten einzelne grössere Krystalle, welche leicht vollkommen vom Syrup getrennt werden können — aber es scheidet sich dann weniger Zucker ab. Kocht man stärker ein, so krystallisirt der Zucker in kleineren Krystallen aus, zwischen denen der Syrup viel stärker zurückgehalten wird, aber man erhält auch aus der concentrirteren Masse mehr Zucker. Zwischen beiden Extremen giebt es unzählige Abstufungen, die je nach den Verhältnissen des Handels oder des eigenen Bedarfes in Anwendung kommen, und demnach ein verschiedenes Resultat nach Qualität und Quantität des erzielten Rohzuckers liefern. Ebenso verschieden ist der Grad der Vollkommenheit der mechanischen Trennung von Zucker und Syrup. Am einfachsten lässt man den Syrup nur aus der erkalteten Masse ablaufen, indem man die Formen erhöht aufstellt, die Stöpsel der Oeffnungen entfernt und das Abfliessen durch Einstechen oder Einbohren durch die untere Oeffnung in die Masse mit einem Dorn oder einem spitzen Centrumbohrer, sowie durch Erwärmung des Raumes (behufs Flüssigermachung des Syrups) erleichtert. Die Schützenbach'schen Kasten werden zu Ende des Ablaufs in einem steilen Winkel mit der Tülle nach unten zu schräg gestellt, auf „Kippböcken gekippt". Nachdem soviel Syrup „abgezogen" ist, wie unter den gegebenen Verhältnissen möglich, werden die Formen (Kasten) gelöst (gelöscht, gestürzt). Je früher man das Ablaufen des Syrups beginnen liess, bei je höherer Temperatur es stattfand, desto schöner wird — unter sonst gleichen Umständen — der Rohzucker. Immer aber bleibt in dem unteren Theil der Form soviel Syrup zurück, dass die hier befindlich mehr oder weniger schmierige Masse die „Koppen" nicht zum Rohzucker genommen werden kann sondern für sich zum Ablaufen oder mit dem Syrup weiter verarbeitet wird.

Syrupfreier und weisser erhält man den Rohzucker aus der Füllmasse, wenn man diese „ausdeckt", d. h. den darin befindlichen Syrup durch einen auf die Masse gegossenen reineren Syrup verdrängt. Hierzu nimmt man entweder einen Syrup aus der Raffineriearbeit oder man macht aus der obersten Zuckerschicht und Wasser einen Brei, oder

endlich man verdünnt den abgelaufenen Syrup nur mit Wasser. Giesst man nun eine dieser Flüssigkeiten auf die nach Ablauf des Syrups in der Form zurückbleibende Zuckermasse, so verdrängt sie den noch anhängenden unreinen Syrup und wäscht somit die Krystalle ab, welche dann reiner und weisser erhalten werden. Die hierbei abfliessenden Syrupe werden wie der erst abgelaufene durch Rinnen nach Sammelbehältern geführt.

In allen Fällen wird der Rohzucker, wenn er für den Verkauf bestimmt ist, mittelst einer mechanischen Schneidevorrichtung der Rohzuckermühle zerkleinert und in ein krümeliges Krystallpulver verwandelt.

Den reinsten und schönsten Rohzucker liefert indessen das Centrifugiren oder Ausschleudern der auskrystallisirten aber nicht abgelaufenen Füllmasse. In den meisten Fabriken, welche für den eigenen Bedarf arbeiten, sowie in allen denjenigen, welche besonders schönen Rohzucker liefern, ist dieses Verfahren gebräuchlich; für die Nachproducte ist es so gut wie ganz allgemein eingeführt. Die Schleudermaschinen oder Centrifugen sind etwas kleiner als die zur Saftextraction angewandten; sonst unterscheiden sie sich nur durch stärkere Construction namentlich des Mantels, welcher hier nicht abgenommen zu werden braucht, und durch den Wegfall anderer durch die Verarbeitung von Rübenbrei bedingter Erfordernisse. Die Füllmasse muss, ehe sie in die Schleudertrommeln kommt, eine breiartige Beschaffenheit haben, damit sie sich gleichmässig an die Siebwand anlegen könne. Sie wird daher entweder gestampft, oder, wie jetzt allgemein geschieht, durch eine Maischmaschine so zerkleinert, dass ein ziemlich gleichförmiger Brei entsteht. Dieser theilt sich bald in der Schleudertrommel in abfliessenden Syrup und zurückbleibenden Zucker, der natürlich weit weniger Syrup behält als beim freiwilligen Ablaufen des Syrups; hierzu kommt dass das Ausschleudern viel rascher geht und weniger Raum zum Aufstellen der Bastarde oder Schützenbach'schen Kasten erfordert. Die auszuschleudernde Füllmasse darf nicht zu weit erkaltet sein, weil der kalte Syrup zu schwerflüssig ist.

Nachdem kein Syrup mehr abfliest, hält man die Trommel an, nimmt den darin befindlichen Zucker heraus, beschickt sie von Neuem.

Will man ein noch reineres Product erzielen, als durch blosses Abschleudern des Syrups möglich ist, so deckt man den Zucker während der Bewegung der Trommel aus; dies geschieht durch einen Wasser- oder Dampfstrahl, welchen man mittelst einer Brause gegen den Zucker sprühen lässt; dadurch wird etwas Zucker gelöst und diese Lösung verdrängt beim Durchgang durch die am Siebe liegende Zuckerschicht den darin befindlichen Syrup. Gutes Product kann beim Centrifugiren auch ohne Decke vollkommen weiss erhalten werden, wenn alle Operationen darnach eingerichtet sind; aber auch weniger vorzügliche Masse kann mittelst hinreichender Decken — wobei natürlich mehr Zucker mit in den Syrup gelangt — ganz oder fast ganz weissen Rohzucker liefern. Sehr feinkörnige Füllmasse giebt beim Ausschleudern einen kornhaltigen Syrup, indem die feinen Krystalle mit durch das Sieb gehen. Dass man hierbei an Gewicht weniger Zucker erhält als beim Abfliessenlassen, ist einleuchtend: der Zucker ist aber weit weniger mit Syrup verunreinigt.

Nach dem Gesagten ist es leicht zu begreifen, dass sich über die Menge Rohzucker, welche man aus der Dicksaftfüllmasse erhält, nichts

Bestimmtes angeben lässt; dieselbe ist zu sehr nach Qualität der Säfte nach der Koch- und Ausfüllweise und nach der mehr oder weniger vollkommenen Trennung des Syrups vom Zucker verschieden. Man rechnet im Allgemeinen 50 bis 60 Proc. an Gewicht von der Füllmasse (beim Kochen auf Korn steigt die Ausbeute meistens über 60 Proc.) und bezeichnet den aus reinem Dicksaft so erhaltenen Zucker als erstes Product. Dasselbe wird entweder für sich oder mit den Nachproducten vermischt von Raffinerien gekauft und zu Raffinade verarbeitet, oder auch in den Fabriken selbst als Einwurf oder zu Deckklärsel (s. u.) benutzt. Der abgelaufene oder abcentrifugirte Syrup heisst Syrup vom ersten Producte oder Bastersyrup; er giebt durch weitere Concentration eine zweite Krystallisation und hieraus das zweite Product. Dieses könnte strenggenommen gleich mit dem ersten erhalten werden, indem man nur das Kochen so weit zu treiben hätte, dass gleich das erste Mal eine grössere Menge Zucker herauskrystallisirt. Allein wegen der hierdurch bewirkten Festigkeit der Masse ist man genöthigt, mit Rücksicht auf die dadurch fast unmöglich gemachte Abscheidung des Syrups die Krystallisation in engeren Grenzen zu halten.

In der Regel wird der freiwillig ablaufende oder ausgeschleuderte Syrup aus den Sammelbehältern von Zeit zu Zeit direct in dem Vacuumapparate eingedickt (ein Kochen auf Korn ist wegen der zuckerärmeren Beschaffenheit hier nicht mehr ausführbar); in Fabriken aber, welche die Filtration gebührend ausdehnen, wird der Syrup unter Zusatz von etwas Kalk auf die Schwere des Dicksaftes unter Erhitzung verdünnt, dann auch wohl noch mit Blut geklärt und über Knochenkohle filtrirt, kurz genau wie Dicksaft behandelt und hiernach erst verkocht. Man erhält so unzweifelhaft reinere Nachproducte; auch hat man, um den Kalkzusatz bei dieser „Syrupklärung" beliebig erhöhen zu können, nach dem Aufkochen einen Theil des Kalkes durch Phosphorsäure oder besser phosphorsaures Ammon wieder weggenommen.

Die eingekochte Masse wird in grössere Krystallisirbehälter (beiläufig von 50 bis 70 Cubikfuss Inhalt) gefüllt, damit sie langsam abkühlen und grössere Krystalle bilden. Die Trennung dieser letzteren vom Syrup geschieht jetzt ziemlich allgemein durch Centrifugiren; wo man noch den Syrup freiwillig ablaufen lässt, da füllt man auch wohl diese eingekochte Masse in grössere Schützenbach'sche Kasten. Beim Ausschleudern des zweiten Productes giebt man in der Regel eine etwas stärkere Wasserdecke als beim ersten, deckt auch wohl in der Centrifuge mit verdünntem Syrup aus. Die Krystallisation des zweiten Productes dauert länger als die des ersten; man richtet sich damit nach dem Gange der Arbeit und nach der Temperatur der Masse. Ist die Masse zu kalt geworden, so wird das Ausschleudern schwierig.

Der vom zweiten Producte abgeschleuderte Syrup wird wie der vom ersten Producte behandelt; nach dem Kochen wird die Masse in grössere Behälter gefüllt, (zwischen 150 und 300 Cubikfuss Inhalt) und mehre Wochen wo möglich Monate in einem gut erwärmten Locale stehen gelassen, damit dann das dritte Product herauskrystallisirt. Manche Fabriken, namentlich solche die ihre Melassen selbst zu Spiritus brennen, ferner diejenigen welche mit trockenen Schnitzeln arbeiten, fertigen nur drei oder sogar nur zwei Producte; dann wird aber dieses letzte wie sonst das vierte behandelt. Sonst sind vier Producte die

gewöhnliche Norm; der Syrup vom dritten Producte, durch Centrifugiren gewonnen, wird ebenso wie die früheren behandelt und nach dem Einkochen in grosse gemauerte Bassins gefüllt, die zum Theil in der Erde liegen, mittelst darüber liegender Heizröhren erwärmt werden oder sich wenigstens unter einem erwärmten Raume (der Füllstube) befinden müssen. In diesen Bassins, welche bis zu 800 Cubikfuss und mehr enthalten, wird der Syrup so lange stehen gelassen — oft ein Jahr lang und darüber —, bis man annehmen kann, dass bei weiterem Stehen sich keine Krystalle mehr absetzen. Bei allen diesen Nachproducten ist die Erwärmung deshalb nothwendig, damit der Syrup eine gewisse Dünnflüssigkeit behält und sich die Krystalle darin vergrössern und absetzen können; aus einem steifen Syrup, der auch noch so viele feine Krystalle enthält, ist es fast unmöglich diese abzuscheiden.

Mit der Zunahme der abgeschiedenen Zuckermenge und dem wiederholten Kochen nimmt nicht allein der Nichtzuckergehalt sondern besonders die Farbe und die Zähigkeit des Syrups zu, so dass auch die späteren Zucker immer dunkler und feuchter werden. Man bringt daher nur ausnahmsweise drittes oder gar viertes Product in den Handel und nur diejenigen Fabriken, welche alle ihre Syrupe vor dem Verkochen wieder filtriren, erzielen namentlich wenn hierbei die Kohle nicht gespart wird, auch im dritten und vierten Product eine verhältnissmässig helle Waare, die noch direct als Einwurf benutzt werden kann. Wo dies nicht der Fall ist, müssen die geringeren Zucker durch Auflösen und Filtriren umgearbeitet (verschmolzen) werden, um nach dem Kochen und Auskrystallisiren den Syrup aus der so erhaltenen Masse, die natürlich verhältnissmässig zuckerreicher ist als der Syrup welcher den Zucker lieferte, leichter und vollkommener trennen zu können. Aus diesem Grunde pflegt man da, wo das Umschmelzen jedenfalls geschieht, auch nicht so viel Sorgfalt und Mühe auf vollkommene Abscheidung des Syrups aus dem betreffenden Nachproducte zu verwenden und daher namentlich das letzte Product nicht auszuschleudern; man bringt es vielmehr aus den Bassins auf Schützenbach'sche Kasten, in welchen etwas über dem Boden ein Rahmen mit Drahtsieb liegt, und lässt in gut erwärmtem Raume den Syrup abfliessen, welcher nunmehr den Namen Melasse bekommt. Der zurückbleibende sehr feuchte und syruphaltige Zucker liefert beim Umschmelzen ein schönes Nachproduct und abermals Syrup, welcher dann beim nochmaligen Kochen mit dem verkochten Syrup vom zweiten oder dritten Product vereinigt wird. Schleudert man das letzte Product dagegen aus, so lässt es sich bei etwas feinkörniger Krystallisation nicht vermeiden, dass nicht ein Theil der Krystalle mit in die Melasse gelangt. Man thut dann wohl, eine solche krystallhaltige Melasse vor dem Verbrauch in sehr grossen Cisternen recht lange (1 bis $1^1/_2$ Jahr) stehen zu lassen, wobei man aus dem Bodensatz dann noch einen Antheil Zucker gewinnen kann.

Man sieht, dass schon bei dieser einfachen Verarbeitung der Nachproducte eine Reihe von Producten entstehen, die man Nachproducte zweiter Ordnung nennen könnte, und die sich nicht wohl unter den oben gegebenen einfachen Bezeichnungen begreifen lassen. Eine scharfe Scheidung derselben lässt sich daher auch nur schwierig in den späteren Stadien der Fabrikation durchführen und man begnügt sich damit, hier diejenigen Syrupe und Zucker zu vereinigen und zusammen zu

verarbeiten, welche nach Ansehen, Farbe und Krystallisationskraft einander am nächsten stehen.

Untersuchung der Rohzucker[1]). Man begnügte sich früher beim Ankauf der Rohzucker zum Zwecke der Raffinerie mit der Beurtheilung nach Ansehen, Schärfe der Krystalle, Farbe und anscheinender Feuchtigkeit. Jetzt wird meistens eine genauere Untersuchung vorgenommen[2]). Man befolgt dabei, ebenso wie bei der Untersuchung aller Arten Syrup und Melasse im Allgemeinen dreierlei Methoden. Die genaueste aber umständlichere Methode besteht in der directen Bestimmung des Wassers, des absoluten Zuckergehaltes[3]) und der Aschenbestandtheile, woraus sich dann der Gehalt an organischem Nichtzucker durch Differenz ergiebt. Die weniger genaue aber weit rascher auszuführende zweite Methode begreift nur eine Bestimmung des relativen Zuckergehaltes oder des scheinbaren Zuckerquotienten, wozu bisweilen noch eine Feuchtigkeitsbestimmung hinzukommt. Die dritte Methode endlich begreift nur die Bestimmung des absoluten Zuckergehaltes. Verfährt man nach der ersten Methode, so hat man einen Trockenversuch zu machen, was bei Syrupen eine sehr langwierige Arbeit ist. Man bedient sich dazu mit Vortheil des von Stammer beschriebenen Tropfensaugers und eines damit verbundenen für Benutzung grösserer flacher Schalen sich eignenden Trockenapparates[4]). Dann folgt eine Bestimmung des wirklichen absoluten Zuckergehaltes durch Polarisation einer in bestimmtem Verhältniss hergestellten Lösung der Probe (s. Saccharimetrie Bd. VII, S. 7), und endlich eine Aschenbestimmung. Diese geschah wegen der langsamen Verbrennung der Zuckerkohle bisher allgemein durch Extrahiren der beim Verbrennen enthaltenen Kohle mit Wasser, Einäscherung der ausgelaugten Kohle u. s. w. Rascher erfolgt die Einäscherung in der Muffel unter Zusatz von etwas Schwefelsäure (Scheibler[5]). Da die Salze derjenige Theil des Nichtzuckers sind, welcher am schädlichsten auf die Auslieferung wirkt, und sich in dieser Beziehung sehr wesentlich von dem vorhandenen Wasser unterscheidet, so findet man auf diesem Wege alle Factoren, welche zur genaueren Werthbestimmung des Zuckers führen.

Die dritte Methode dagegen, welche nur in der Polarisation einer in bestimmtem Verhältnisse bereiteten Lösung von Rohzucker oder Syrup in Wasser besteht, liefert zwar als Ergebniss die wirklich vorhandene Zuckermenge und somit den absoluten Werth des Rohzuckers oder Syrups, gestattet aber durchaus keinen Schluss auf die Möglichkeit der Ausbringung dieses Zuckergehaltes, da sie unter dem Fehlenden den gesammten Nichtzucker und das Wasser ohne Unterschied zusammengefasst lässt.

Die zweite Methode, die Bestimmung des scheinbaren Zuckerquotienten ergebend, ist diejenige welche am schnellsten einen Begriff

[1]) Rohzucker kaufen nicht allein die Fabriken welche raffiniren, sondern auch Rübenzuckerfabriken, welche denselben in die Rohsäfte einwerfen und diese dadurch verbessern (s. Saftmelisfabrikation S. 1165). — [2]) Péligot fand bei Untersuchung in einer grossen Zahl von Rübenrohzucker in 100 Thln. 92 bis 95 Zucker, 1 bis 2 Asche, 1 Thl. fremde Bestandtheile und 2 bis 5 Thle. Wasser. (Compt. rend. T. XXXII, p. 421; Pharm. Centralbl. 1851, S. 312; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 310.) — [3]) Ueber die verschiedenen Methoden der Zuckerbestimmung s. d. Art. Saccharimetrie Bd. VII, S. 3. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXIX. S. 48. — [5]) Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustrie 1864, S. 188.

über das Verhältniss zwischen Zucker und Nichtzucker (mit Ausschluss des Wassers, also vorzugsweise den Salzen) gestattet. Sie ermittelt dasselbe jedoch nur durch Vergleich der Aräometeranzeige einer gewissen Lösung mit ihrer Polarisation, zieht also hier, wie schon oben (S. 1104) bei der Rübenuntersuchung hervorgehoben, eine nicht ganz richtige Voraussetzung mit hinzu, dass nämlich 1 Proc. Nichtzucker das Aräometer ebenso afficire wie 1 Proc. Zucker. Der so erhaltene scheinbare Zuckerquotient weicht von dem wirklichen — wie ihn die erste Methode ergiebt — mehr oder weniger je nach der Reinheit des untersuchten Productes ab. Da aber die verschiedenen Rohzucker in dieser Beziehung in ihren Nichtzuckerbestandtheilen nicht allzu verschieden sind, so kann man den so ermittelten Zuckerquotienten wenigstens für relativ richtig gelten lassen, und zwar mit um so mehr Sicherheit für den Kaufenden, als er stets etwas geringer als der wirkliche ausfällt. Wo es daher nicht auf absolute sondern nur auf relative Genauigkeit auf Werthvergleich ankommt, ist diese Methode ganz ausreichend und sie wird auch vielfach da angewandt, wo längere Erfahrung an die dadurch ermittelten Zahlen bestimmte Begriffe zu knüpfen lehrt. Man bezeichnet dieselbe als „Polarisation der trockenen Substanz", da sie den Zuckergehalt in 100 Thln. der trocken gedachten Substanz angiebt. Handelt es sich um Waaren, welche in ihrem Feuchtigkeitsgehalt erheblich von dem geringen durchschnittlichen des Rohzuckers (etwa $1^1/_2$ bis $2^1/_2$ Proc.) abweichen, so hat man natürlich noch eine Feuchtigkeitsbestimmung daneben zu machen und erhält so eine Combination der ersten und zweiten Methode. Auch mit der dritten Methode kann man sie combiniren und so den wirklichen absoluten mit dem scheinbaren relativen Zuckergehalte durch zwei Polarisationen finden, doch muss man sich hüten, die Berechnung auf 100 Thle. des untersuchten Productes aufstellen zu wollen, wenn man solche combinirte Methode angewandt hat, da diese Angaben dann auf verschiedenen Grundannahmen beruhen und ihre Zusammenstellung nicht zulässig ist.

Von allen diesen Bestimmungen ist die des Wassers die umständlichste und zeitraubendste, und die hierfür vorgeschlagenen abgekürzten Methoden haben sich nicht als hinreichend genau erwiesen, um ihre Anwendung empfehlenswerth erscheinen zu lassen.

Bei der bezeichneten Verschiedenartigkeit der sacharometrischen Methoden, zu welcher noch die ebenso grosse der allerdings seltener ausgeführten Ermittelung der übrigen Zuckerarten, des sogenannten „invertirten Zuckers" „Schleimzuckers" u. s. w. hinzutritt, ist es durchaus erforderlich, bei allen Angaben über Zusammensetzung von Zuckern Syrupen u. s. w. die zur Untersuchung befolgte Methode zu bezeichnen, da sonst Vergleiche nicht stattfinden können.

Ausser den genannten Stoffen können auch noch die Farbenschattirungen zwar nicht nach Gewichtsmenge des Farbstoffs, aber doch in Form von absoluten unter einander vergleichbaren Zahlen und zwar mit Hülfe des Chromoskops bestimmt werden (s. o. S. 1138).

Die Melasse, welche bei dem gewöhnlichen Verfahren des wiederholten Einkochens auch nach längerem Stehen keinen Zucker in fester Form mehr absetzt, enthält neben wechselnden Mengen unkrystallisirbaren noch eine sehr erhebliche Menge krystallisirbaren Zuckers, welcher durch die Gegenwart des unkrystallisirbaren Zuckers und der vorhandenen Salze an der Krystallisation verhindert wird. Diese beträgt, un-

ter Voraussetzung der höchsten Concentration, nämlich bei 13 bis 18 Proc. Wassergehalt in verschiedenen Fabriken je nach Arbeitsweise und sonstigen Umständen etwa 45 bis 51 Proc.; die Polarisation der trockenen Substanz wechselt zwischen 56 und 63 Proc.[1]); Angaben, welche erheblich niedrigere oder höhere Zahlen enthalten, sind auf sehr wasserhaltige verdorbene oder auf nicht gehörig auskrystallisirte Producte zurückzuführen. Diesen Zucker aus der Melasse auf wohlfeile und fabrikmässige Weise zu gewinnen, ist eine Aufgabe, welche oft versucht, bisher aber noch nicht gelöst worden ist[2]). Denn die Dubrunfaut'sche Methode der Fällung mit Baryt (s. S. 1089) hat noch manche Schwierigkeiten zu lösen; und es muss die Bestätigung der Erfolge, welche in französischen und anderen Fabriken damit erzielt sein sollen, wohl vorerst noch abgewartet werden[3]); die Methode Stammer's Fällung mit Kalk oder Strontian und Weingeist[4]) dürfte ebenfalls noch lange ein Laboratoriumsversuch bleiben.

Man erzielt zwar hier und da durch starke Filtration aller Nachproducte und durch schliessliche Anwendung grosser Mengen Knochenkohle auf geringe Melassenquantitäten eine so helle Melasse, dass dieselbe zum Consum in ähnlicher Weise wie der Colonialsyrup Käufer findet, allein die Kosten dieses Verfahrens sind im Verhältniss zu dem geringen Absatz in Folge des unvertilgbaren salzigen Beigeschmackes zu gross, um ihm allgemeinere Anwendung zu verschaffen. Somit bleibt für den jetzigen Standpunkt der Fabrikation als nennenswerthe Anwendung der Melasse nur die zur Spiritusbrennerei, wobei die Schlempe als solche oder nach dem Trocknen und Einäschern als Schlempekohle den Rübenfeldern die entzogenen Mineralbestandtheile namentlich das Kali zu ersetzen vermag. Diese Düngung bietet in der That die einzige wohlfeile Möglichkeit einer vortheilhaften Wiederbenutzung dieses von der Rübe aufgenommenen Bodenbestandtheils.

Gegenüber dieser unbestreitbaren Wichtigkeit der Melassenasche darf man jedoch nicht übersehen, dass der Werth der Melasse doch immer weit unter dem des darin enthaltenen Zuckers steht, und dass es daher in jeder Weise als Aufgabe der Zuckerfabrikation zu betrachten ist, die Erzeugung von Melasse auf ein Minimum zu reduciren, oder mit anderen Worten, so viel krystallisirbaren Zucker wie irgend möglich zu erhalten und abzuscheiden. Es ist im Obigen schon an verschiedenen Stellen auf die Wege hingewiesen worden, welche diesem Ziele nahe zu kommen erlauben; wir wollen hier nochmals darauf aufmerksam machen, dass beim jetzigen Stande unserer Kenntniss die möglichste Anwendung von Knochenkohle bei umsichtiger Ausführung der Filtration in allen Stadien für jetzt noch als das richtigste Mittel zu bezeichnen ist, welches in dieser Beziehung wie in Rücksicht auf Reinheit und Schönheit des Productes nicht allein bei der Rohzuckerfabrikation sondern auch bei den übrigen Zweigen der Zuckerindustrie zu empfehlen ist.

[1]) Zeitschr. für Rübenzuckerindustrie Bd. X, S. 53. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXIII, S. 215; Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie Bd. XII, S. 335; Jahresber. für Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 336. — [3]) Cosmos Vol. XXI, p. 617; Journ. des fab. de sucre 1863, Nr. 11; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXVII, S. 398; Jahresber. f. Zuckerfabr. III, S. 262. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXVII, S. 136 u. 207; Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie Bd. XII, S. 414; Jahresber. f. Zuckerfab. III, S. 245.

Für Fabriken, deren Arbeitsweise eine genaue Abgrenzung der Producte der einzelnen Campagnen gestattet (was z. B. bei reiner Rohzuckerfabrikation sehr leicht ist), ist die Bestimmung der erzeugten Melasse und ihrer Qualität jedes Jahr unschwer anzuführen und bietet im Vergleich mit der Durchschnittsqualität der verarbeiteten Rüben, der gewonnenen Menge des Scheidesaftes und seines Zuckergehaltes, sowie der (ersten) Dicksaftfüllmasse richtige Schlüsse über die gewonnene die verlorene und die in der Melasse unkrystallisirbar verbleibende Zuckermenge dar. Auch in Raffinerien und Saftmelisfabriken lassen sich derartige Ermittelungen obwohl schwieriger mit Vortheil anstellen, und bei der Beurtheilung über die Menge Zucker, welche aus einer gegebenen Rohzuckersorte sich ausbringen lässt, ist die durchschnittliche Qualität der Melasse der betreffenden Fabrik allein maassgebend. Man erfährt nämlich durch die Polarisationshöhe der trockenen Substanz (also durch das wirkliche oder scheinbare Verhältniss zwischen Nichtzucker und Zucker oder durch die Aschenmengen in Bezug auf den vorhandenen Zucker) in der Melasse der betreffenden Fabrik, wie viel Zucker durch eine bestimmte Menge Nichtzucker (oder Asche) schliesslich in der Melasse festgehalten und ungewinnbar gemacht wird. Hat man nun die Untersuchung des fraglichen Zuckers in derselben Weise ausgeführt wie die der Melasse, so lässt sich aus dem Vergleiche beider Resultate leicht berechnen, wie viel Zucker in die Melasse übergehen müsse; diese Menge nebst der vorhandenen Nichtzuckermenge und dem Feuchtigkeitsgehalte, sowie ferner eine für jede Fabrik zu ermittelnde constante Zahl für allgemeine Fabrikationsverluste sind daher von dem Rohzucker als Verlust in Abzug zu bringen und hiernach dessen wirklicher Werth für die jedesmalige Arbeitsweise zu veranschlagen.

Wie viel Spiritus aus der Melasse zu gewinnen sei, lässt sich zwar theoretisch wenigstens annähernd ermitteln; allein die theoretische Ausbeute wird um so schwieriger in der Praxis erreicht, als die Steuergesetze (in den meisten deutschen Ländern) zu einer so starken Einmaischung zwingen, dass ein Theil des Zuckers unvergohren verloren wird; es bleibt daher als Grundlage zur Berechnung nur die Attenuation übrig, welche je nach dem gewählten Einmaischverfahren eine verschiedene und nur durch Erfahrung festzustellende ist. Man rechnet (einschliesslich der Auslieferung des zugesetzten Malzschrots) zwischen 7 und 9 Volumprocente vom Maischraum (Quartprocente vom Quart u. s. w.).

Die bei der Destillation zurückbleibende Schlempe wird in Flammenöfen eingedampft und dann verkohlt. Man rechnet je nachdem die Verbrennung der organischen Substanzen mehr oder weniger vollständig ausgeführt wird, sowie je nach der Qualität der Melasse zwischen 9 und 13 Proc. vom Gewicht der Melasse Schlempekohle. Da eine allgemeine Verwendung derselben von Seiten der einzelnen Zuckerfabriken zum Düngerbedarf für ihren eigenen Rübenacker schon deshalb nicht stattfindet, weil die Melassenbrennereien meistens die Melasse fremder Rüben brennen, und die Landwirthe noch nicht allgemein die Düngung mit Schlempekohle eingeführt haben, so werden noch grosse Mengen der Schlempekohle von chemischen Fabriken zur Umwandlung des Chilisalpeters in Kalisalpeter überhaupt zur Gewinnung von Kalisalzen verbraucht. Eine allgemeinere Verwerthung zu Dünger wird aber um so mehr Platz greifen, als das Kali sich wohl auf keine

Weise leichter und rationeller dem Boden wiedergeben lassen dürfte als in Form von Schlempekohle.

Ueber die Auslieferung an Rohzucker (oder an raffinirtem oder Brodzucker) lässt sich bei dem gegenwärtigen Stande der Fabrikation, und der grossen Verschiedenartigkeit der Arbeitsweise nichts Allgemeines angeben; die von den einzelnen Fabriken aufgestellten Zahlen dürften nicht immer auf Zuverlässigkeit Anspruch machen und gehen im Einzelnen weit aus einander. Wir wollen daher hier nur darauf aufmerksam machen, dass die Zuckerfabrikation ausser dem in den Rückständen verbleibenden Saft (s. o.) noch eine grosse Reihe verschiedener Verlustquellen begreift, deren direkte Ermittelung und Feststellung mehr und mehr zur vollkommeneren Gewinnung des in den Rüben enthaltenen Zuckers führen wird[1]); bis jetzt kommen wohl zur Zeit nicht ganz Zweidrittel als fertige Waare in den Consum.

3. Die Raffinerie des Rohzuckers[2]), Darstellung von Raffinade und Kandis. Raffinade nennt man den weissesten Brodzucker, welcher durch Verarbeitung von Rohzucker erhalten wird. Der Rohzucker kann sowohl Rübenrohzucker als Colonialzucker d. h. Zuckerrohr-Rohzucker sein. Im Allgemeinen wird nämlich der Rohzucker nicht in solchem Grade der Reinheit dargestellt, dass er direct in den Consum übergehen könnte. Den Zuckersiedereien der Colonien (s. u.) fehlen meist die zu einem exacten Betriebe nöthigen Mittel der Fabrikation und Ausdehnung (Brennmaterial, Maschinen, geschickte Arbeiter u. s. w.), um die Herstellung eines Zuckers von der erforderlichen Beschaffenheit zu ermöglichen. Das erste Product, sowie das direct aus dessen Syrup erhaltene zweite Product kann nur dann ohne weitere Umarbeitung als Nahrungsmittel dienen, wenn die Krystalle einzeln und scharf ausgebildet, vollkommen farblos und durchaus vom Syrup befreit sind. Dies lässt sich durch starke Filtration, besondere Art des Kochens, langsames Erkalten, Centrifugiren und Decken des Zuckers allerdings erreichen, aber es hat der Consum des weissen Rohzuckers (erstes oder zweites Product) wenigstens in Deutschland noch keine solche Verbreitung gefunden, dass die Fabrikation zu diesem Zwecke einige Ausbreitung erlangt hätte, und auch in Frankreich, wo man im Allgemeinen die Rohzucker in ähnlicher Waare erzeugt, haben die Bemühungen der Fabrikanten theils in den Steuerverhältnissen theils am Vorurtheil der Consumenten noch grosse Hindernisse zu überwinden.

Weisser oder gelber selbst brauner pulveriger Zucker kommen allerdings unter dem Namen Farin im Handel vor und werden ihres billigeren Preises wegen auch zu vielen Zwecken im häuslichen Leben verbraucht; es sind dies aber stets secundäre Nachproducte, besonders der Raffinerien, welche aus diesem Grunde den rohen Rübengeschmack sowie den salzigen Beigeschmack nicht haben, die sich dagegen oft durch eine eigenthümliche von veränderten Zuckerarten herrührende Süsse

[1]) In dieser Beziehung sind folgende Arbeiten hervorzuheben: Faisst, Jahresbericht f. Zuckerfabr. Bd. I, II, S. 411. — Frank, ebendas. — Stammer, Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXX, S. 121; Jahresber. f. Zuckerfabr. III. — Rahe, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenzuckerindustr. 1863, S. 88. — E. T., Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXXI, S. 300.

[2]) Das Folgende kann hier um so kürzer besprochen werden, als die Hauptoperationen schon im Vorhergehenden eine eingehende Erörterung erfahren haben und hier nur die Besonderheiten dieses Fabrikationszweiges hervorzuheben sind.

auszeichnen. Man kann im Allgemeinen nur sagen, dass zu ihrer Herstellung solche Producte benutzt werden, die einen guten Geschmack besitzen, und dabei durch ihre sonstigen Eigenschaften es wünschenswerth erscheinen lassen, sie möglichst rasch und mit möglichst seltenem Verkochen der verschiedenen daraus entstehenden Syrupe in verkäufliche Waare verwandeln zu lassen. Ueberhaupt aber ist die Menge solchen Zuckers, der in Pulverform consumirt wird, sehr klein gegenüber derjenigen welche in Form von festen Broden oder Hüten an den Markt kommt. Vielleicht dass später die jetzt entgegenstehende Gewohnheit verschwindet und man dazu übergeht, dem reinen weissen Zucker durch mechanische Mittel (Pressung) die wünschenswerthe feste und regelmässige Form zu geben und ihn so als Presszucker in Gestalt von Würfeln, Backsteinen u. s. w. in den Handel zu bringen. Ein solches Verfahren hätte für die Fabrikanten wie für die Consumenten entschiedene Vortheile. Nur müsste Alles vermieden werden, was den Würfelzucker früher in Misscredit gebracht hat [1]).

Die Umwandlung des Rohzuckers in weissen Hutzucker war früher die alleinige Aufgabe der grossen Raffinerien, und es war also die Herstellung des consumfähigen Zuckers aus der Rübe allgemein in zwei Stationen getheilt; allmälig aber hat sich die Zahl der Raffinerien vermindert, indem dieselben entweder ganz eingingen oder die Raffinerie mit der Rohzuckerfabrikation verbanden, oder es haben sich die Rohzuckerfabriken durch Aufnahme der Raffinerie in ihren Arbeitskreis erweitert. Aus diesen Combinationen ging dann schliesslich die jetzt sich mehr und mehr verallgemeinernde Saftmelisfabrikation hervor (s. u.).

Die Raffinerien beschäftigen sich meistens neben der Herstellung des weissen Hutzuckers auch mit der des Kandiszuckers, worunter man Haufwerke von grossen ausgebildeten Zuckerkrystallen von hellerer oder dunkelerer Farbe (farblos bis dunkelbraun) versteht.

Zum Zweck des Raffinirens wird der Rohzucker unter Zusatz von Blut und bisweilen von Kalk sowie von Knochenkohlenpulver zu einer Lösung von 50 bis 55 Proc. (28° bis 30° B.) gelöst. Man bedient sich dazu zum Theil des reinen Wassers zum Theil der verdünnten Lösung, welche durch Absüssen der Filter erhalten wird, wenn dieselbe zu leicht ist, um sie mit dem Klärsel verkochen zu können, und führt die Auflösung unter Erhitzung mit Dampf sei es durch eine Schlange einen Doppelboden oder auch directe Einleitung aus. Schliesslich wird ein oder mehrere Male aufgekocht, der Schaum abgeschöpft, und das Klärsel über Kohlenfilter filtrirt. Den Schaum extrahirt man durch Auskochen, Abfiltriren durch Filtersäcke und Auspressen dieser letzteren.

Je nach der Qualität des verwendeten Rohzuckers und derjenigen des zu erzeugenden Hutzuckers werden grössere oder kleinere Kohlenmengen zum Filtriren angewandt; in der Regel bedient man sich sehr grosser und lange arbeitender zu zwei oder mehreren verbundener Filter. Das Klärsel muss von dem Filter farblos oder nur mit einer schwach gelben Färbung ablaufen und eine fast ganz reine Lösung von Zucker darstellen. Nur aus einer solchen kann man diejenige Raffinade herstellen, welche allen Anforderungen von Festigkeit, Dichtigkeit und Schwere des Brodes bei blendender Weisse und klarem Glanze der

[1]) S. Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 165, 166, wo auch eine zur Herstellung von Presszucker dienende Maschine abgebildet und beschrieben ist.

einzelnen Krystallflächen entspricht. Die weniger reinen Klärsel liefern zwar ebenfalls geschlossene Brode von reiner weisser Farbe, aber von geringerem Ansehen, welchem entsprechend solche minder gute Brode verschiedene Namen (Raffinaden mit besonderen Bezeichnungen, Melis u. s. w.) und demnach geringeren Preis erhalten.

Die Knochenkohle der Raffinerien wird zum Wiederbeleben in der Regel nicht gesäuert und häufig nicht einmal der Gährung unterworfen, wenn man nicht besonders unreine Producte darüber filtrirt hat. Man begnügt sich mit Waschen, Dämpfen und Glühen, muss dabei aber ihren Kalk- und Gypsgehalt von Zeit zu Zeit sorgfältig controliren.

Ueber das Kochen des Klärsels ist schon oben (s. S. 1149) das allgemein Wichtige bemerkt worden; bei der Raffinade muss sich die Art des Kochens im Einzelnen danach richten, ob gröberes oder feineres lockeres oder dichteres Korn zu erzielen ist. Ausserdem aber bedingt die Qualität des verarbeiteten Zuckers, besonders wenn demselben etwa Syrup zugesetzt wurde, eine mehr oder minder abweichende Behandlung im Apparat. Dasselbe gilt von der Temperatur, bei welcher die Brode ausgefüllt werden, und welche der Masse in dem Anwärmer (sog. Kühler) unter langsamem Umrühren ertheilt wird. Sie ist in der Regel ungefähr 85° C. (68° R.). Auch setzt man meistens der Masse im Apparate etwas Ultramarin zu, um den Broden eine etwas bläuliche Weisse zu geben; man kann damit obwohl nur unvollständig einen geringen Stich ins Gelbe verdecken. Als Formen werden solche aus Blech innen lackirt angewandt, die beiläufig 30 Pfd. oder etwas mehr Füllmasse fassen können, wovon ungefähr $^2/_3$ als fertige Waare zurückbleiben. Vielfache Versuche sind gemacht worden, das von Zeit zu Zeit nothwendig werdende Anstreichen und Lackiren dieser Formen zu umgehen, aber erst in letzter Zeit sind Formen aus Pappe oder Papiermaché in den Handel gekommen, welche ganz vorzüglich und dauerhaft sein und die blechernen mit grossem Vortheil und unter Beseitigung mannigfacher Uebelstände ersetzen sollen. Man wischt die Formen vorher aus und feuchtet sie etwas an, stopft die Oeffnung in der Spitze mit einem Leinwandläppchen zu und stellt sie reihenweise genau senkrecht auf, indem man das Umfallen durch schwere gusseiserne Vorsetzer verhindert. Das Einfüllen geschieht mittelst Füllbecken, die aus den Anwärmern vollgeschöpft werden. Man vereinigt gern mehrere Sude zu einer Ausfüllung, damit die Waare recht gleichmässig ausfällt. In grösseren Fabriken steht daher oft ausser den einzelnen zu jedem Apparate gehörenden Anwärmern noch eine gemeinschaftliche Pfanne für zwei oder drei derselben, in welchen die Füllmassen aus den übrigen Anwärmpfannen vor dem Ausfüllen gemischt werden. Je nach den oben bezeichneten Umständen muss auch die Abkühlung der ausgefüllten Brode regulirt werden; im Allgemeinen ist sie recht gleichmässig und langsam zu halten, weshalb die Füllstube eine Temperatur von 25° bis 35° C. haben und vor Zugluft oder sonstiger ungleicher Abkühlung geschützt sein soll.

Während des Erkaltens ändert sich nicht selten je nach der Kochung und Ausfülltemperatur die Beschaffenheit der Masse, und man muss sich bei den späteren Kochungen hiernach zu richten wissen. Da die Abkühlung bei der conischen Form der Masse etwas ungleich ist, so befördert man eine gleichmässige Krystallisation durch Mischen oder Einschlagen (Plätschen) der oberen Schicht, was mittelst eines hölzer-

nen Messers ein oder mehre Male während des Erkaltens geschieht. Meist lässt man die am Tage gefüllten Formen über Nacht in der Füllstube stehen und hebt sie dann am anderen Morgen mittelst eines Paternosters auf die „Böden", wo sie auf Stellagen aufgestellt werden (die früher für die einzelnen Formen benutzten Potten (Töpfe) von gebranntem Thon sind fast ganz ausser Gebrauch gekommen), nachdem man vorher die Leinwandstöpsel entfernt und das Abfliessen des Syrups durch Einstechen mit einem spitzen Eisen durch die Oeffnung erleichtert hat. Die Stellagen erstrecken sich mit ihrer Länge durch nahe die halbe Breite der Böden, so dass ein Gang in der Mitte frei bleibt; ihre Breite wird so getroffen, dass man von beiden Seiten die in der Mitte stehenden Brode bequem erreichen kann. Man macht sie aus Holzleisten mit passenden Oeffnungen, so dass die Brode darin senkrecht und frei stehen, oder aus Eisen, in allen Fällen mit darunter liegenden Rinnen oder flachen Schalen zum Ansammeln und Ableiten des Syrups, der dann in verschiedenen Sammelrinnen in Behälter geleitet wird.

Wenn der Syrup aus der erkalteten Masse etwas abgezogen ist, wird die oberste Schicht des Zuckers mittelst einer kleinen Hacke abgehackt oder abgekratzt, so dass ein völlig ebener Boden des Brodes entsteht. Das so gebildete Zuckermehl wird dann wieder auf das Brod gegeben und mittelst einer runden Scheibe fest und gleichmässig angedrückt. Nach einer bestimmten Zeit folgt nun das „Decken" d. h. das Verdrängen des in den Broden vorhandenen sogenannten grünen Syrups durch mehrmaliges Aufgiessen von langsam eindringendem reinen farblosen Syrup, dem Deckklärsel auch Deckkläre *Clairce*, genannt.

Die Art, wie man diese reine Lösung darstellt, sowie die Ausführung des Deckens ist in den verschiedenen Fabriken verschieden. In einigen werden nur Wasserdecken angewandt, deren erste darin besteht, dass man den abgekratzten Zucker mit reinem Wasser anrührt und als Brei wieder auf das Brod giebt; die späteren Decken erhält man dann durch Anrühren von feingepulvertem vollkommen reinem weissen Zucker mit so wenig Wasser, dass noch ein Theil Zucker ungelöst bleibt, und ein Krystallbrei entsteht, aus dem die Lösung so concentrirt in das Brod eindringt, dass man sicher sein kann, dass von diesem nichts aufgelöst wird. Den erforderlichen weissen Zucker verschafft man sich theils aus dem Abfegsel der fertigen Brode (s. S. 1163 Note) theils durch Zerstossen von fertigen weissen Broden, theils durch die Herstellung eines sehr reinen weissen Rohzuckers. Zu letzterem Zweck wird Zucker von schönster Qualität nochmals mit wenig Wasser (oder einem etwas verdünnten reinen Syrup) angerührt, gemaischt, centrifugirt und gedeckt, oder man benutzt auch die Nachproducte der Raffinerien (die später ablaufenden reinen Syrupe), um daraus Bastern zu kochen, die entweder nach dem Ablaufen oder nach dem Decken mit reinen Syrupen zerkleinert, oder vorher mit wenig Wasser eingemaischt, centrifugirt und mit Wasser oder Dampf gedeckt werden.

Uebrigens sind in den verschiedenen Fabriken sehr verschiedene Manipulationen zur Darstellung von Deckzucker im Gebrauch. Wird keine Wasserdecke angewendet sondern nur eigentliches Deckklärsel, so wird der Deckzucker heiss zu einer so concentrirten Lösung aufgelöst, dass diese nach dem Erkalten Zucker weder auflösen kann, noch freiwillig abscheidet, diese Lösung bisweilen nach dem Klären mit Blut über zwei verbundene Kohlenfilter filtrirt und nur vor dem Gebrauch er-

kalten gelassen. Sie ist dann 69 bis 71 Proc. (37° bis 38° B.) schwer. Da hierbei eine Entfärbung durch Knochenkohle stattfindet, so braucht der Deckzucker nicht ganz so weiss zu sein, wie der zu den Wasserdecken nothwendige, und man kann daher etwas geringere Producte sei es Rohzucker oder Basternzucker aus Raffineriesyrupen benutzen. Indessen ist dabei zu bemerken, dass diese wenig gefärbten starken Lösungen durch die Filtration nicht leicht vollkommen entfärbt werden und dass durch die Erhitzung und die starke Filtration immer etwas Zucker verloren geht. Die fertige Deckkläre muss in allen Fällen, wo weisse Brode erzielt werden sollen, vollkommen farblos klar und durchsichtig sein. Endlich wird auch Deckklärsel aus ganz weissem Zucker durch Auflösen in der Hitze und Filtration durch kleine Filter bereitet.

In allen Fällen geschieht das Decken durch mehrfaches Aufgiessen von verschieden grossen Mengen des Deckklärsels auf die Brode, zum Theil nach vorherigem Bespritzen derselben mit reinem Wasser, und wird so lange fortgesetzt, bis ein aus der Form genommenes Brod völlig weiss (nett) erscheint. Die einzelnen Decken [1]), deren Zahl und Grösse verschieden ist je nach Qualität des Zuckers und Gewohnheit der Fabriken müssen möglichst rasch auf einander folgen, und während des Deckens muss die Temperatur des Bodens sehr gleichmässig erhalten werden. Der aufgegossene farblose Syrup verdrängt langsam den im Brode befindlichen gefärbten und nimmt schliesslich, so weit er nicht nach längerem Stehen freiwillig ablaufen kann, in dem spitzen Theil des Brodes dessen Stelle ein. Wenn die Brode nett sind, werden sie abgehackt oder gefegt d. h. von dem früher schon abgehackten und wieder aufgedrückten losen Zucker befreit, am Boden geebnet und nun auf die Nutschen gebracht. Es sind dies liegende eiserne Röhren, auf welchen eine grosse Zahl von Mundstücken angebracht ist, in welche die Spitzen der Formen mittelst Gummihütchen dicht eingesetzt werden. Eine Luftpumpe (Nutschpumpe) bewirkt nun durch Luftverdünnung in den Röhren das theilweise Ausfliessen des noch im Brode befindlichen Syrups, so dass von diesem nur noch die Spitze feucht erscheint. Um auch diesen letzten Syrupantheil möglichst unschädlich zu machen (nach dem Trocknen würde sich die betreffende Stelle glasig und hart zeigen), werden mittelst einer kleinen Handmaschine die Spitzen der abgenutschten Brode stumpf abgedreht [2]) (daher auch beim fertigen Brod diese Stelle ein anderes Ansehen hat, als die übrigen von frischen Krystallflächen zusammengesetzten Oberflächen), dann noch einige Zeit aufrecht hingestellt, um die noch vorhandene Feuchtigkeit sich im Brode gleichmässig vertheilen zu lassen, und nun schliesslich in die Trockenstube oder Stove zum völligen Trocknen gebracht und zwar aufangs unter einer Papierhülle (Kappe). Die Temperatur der Trockenstube muss eine durchaus gleichförmige und sehr allmälig bis zu etwa 45° C. (36° R.) steigende sein,

[1]) Galland hat eine pneumatische Flasche angegeben, wodurch das unterbrochene Aufgiessen des Decksyrups umgangen wird, und die eine raschere Arbeit ermöglichen soll. Génie, industriel. Nov. 1860, S. 278; Dingl. polyt. Journ. Bd. CLIX, S. 67; Wagner, Jahresber. 1860, S. 361; Beurtheilung dieser Deckflasche von Stammer s. Dingl. polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 143; Polyt. Centralblatt 1861, S. 1584; Wagner's Jahresber. 1861, S. 405; Jahresber. f. Zuckerfabrikation Bd. I u. II, S. 316.

[2]) Der hier abfallende, so wie der vorher von der unteren Fläche abgekratzte Zucker heisst »Abfegzucker«, und findet wie angegeben Verwendung zu Deckklärsel.

was durch eiserne mit (Retour-) Dampf geheizte Röhren unter genauer Regulirung durch Ventile geschieht. Hier bleiben die Brode auf Lattengestellen so lange stehen — meist 6 bis 8 Tage — bis sie völlig trocken geworden sind, was man an dem Klange erkennt, den das Brod beim Anschlagen geben muss. Hierauf wird die Stube wieder langsam abkühlen gelassen und dann entleert (ausgesetzt). Die Brode brauchen dann nur noch mit einen Besen abgekehrt und verpackt zu werden.

Vor dem Decken und während desselben fliesst von dem Brode zuerst der etwas unreinere und gefärbte, dann immer reinerer und farbloserer Syrup ab. Man benutzt diesen auf verschiedene Weise, und zwar da bei der Darstellung der eigentlichen Raffinade doch nur sehr reine Klärsel verkocht werden, zur Fabrikation der geringeren ebenfalls zum Consum bestimmten Zuckersorten wie Melis, Lumpen- und Farinzucker u. s. w., oder auch zur Herstellung von Deckzucker. Die Syrupe werden zu diesem Zwecke direct verkocht und in die passenden Formen gefüllt; in diesen wird nach dem Ablaufen des Syrups der Zucker, wenn es erforderlich ist, mittelst der besseren beim Decken der Raffinade abgelaufenen Syrupe ausgedeckt, so dass für diese geringeren Producte keine besonderen Deckklärsel nöthig sind. Natürlich entstehen so immer wieder geringere Syrupe durch Ablaufen der Brode, und wieder etwas bessere bei weiterem Ausdecken. Es würde zuweit führen, wenn hier alle die Möglichkeiten aufgezählt werden sollten, wonach die Ausnutzung dieser Nachproducte der Raffinerie erfolgen kann. Endlich werden auch die zuletzt abfliessenden Decken der Raffinadebrode wieder für die ersten Decken frischer Brode direct verwendet, da hierzu nicht die allerreinsten Syrupe nöthig sind, doch muss man sich bei alledem hüten, die Syrupe zu lange in der Fabrik circuliren zu lassen; es kann sonst leicht bei der vollkommenen Neutralität derselben eine Veränderung eintreten, die sich durch Säuerung und Entstehung von verändertem Zucker kundgiebt und dann sehr schwer wieder beseitigt werden kann, da sie sich bei dem in gewisser Weise stets stattfindenden Kreislaufe leicht von einem Syrup auf den anderen überträgt und dann manche Nachtheile namentlich feuchte Brode und gefärbte Brodoberflächen im Gefolge hat.

Es liegt in der Natur der Sache, dass jedes Kochen und Krystallirenlassen das betreffende Product in reineren Zucker und unreineren Syrup theilt; daher werden auch bei der Raffinerie nach und nach immer geringere Producte erhalten, die dann schliesslich nicht mehr eine verkäufliche Waare liefern können. Aus solchen wird dann Rohzucker dargestellt und dieser zum Raffiniren verwendet. Auch verarbeitet man häufig Syrupe statt daraus Zucker zu machen direct wie Rohzucker, indem man sie mit gleichartigem oder sonst dazu passenden Rohzucker zusammen zu Klärsel verschmilzt.

Auch bei der Raffinerie verbleibt schliesslich ein Syrup, der eine weitere Verarbeitung auf Zucker nicht mehr lohnt, der aber einen viel reineren Geschmack als die Melasse der Rohzuckerfabrikation besitzt. Es ist sehr oft der Fall, und ganz besonders wenn Colonialrohzucker zum Raffiniren gedient hatte, dass der Syrup so bedeutende Mengen veränderten Zuckers (Traubenzucker, Schleimzucker u. s. w.) enthält, dass er aus diesem Grunde und mit Rücksicht auf den hohen dafür zu erhaltenden Preis bei weit geringerem Salzgehalte aus der Fabrik entfernt wird, als die eigentliche Rübenmelasse; Raffinerie- und

Colonialsyrup gelangen zum Theil nach vorheriger Reinigung durch Filtration grösstentheils in den Consum.

Zur Bereitung von Kandiszucker verwendet man in der Regel einen recht grob- oder scharfkörnigen Rohzucker von kräftiger nicht zu dunkler Färbung (bei Anwendung von Rübenrohzucker sind nur ganz helle Nüancen zulässig); am liebsten nimmt man Colonialzucker. Man stellt eine völlig blanke Lösung (durch Zusatz von Blut beim Klären) dar und verkocht dieselbe bei geringerer Luftleere und höherer Temperatur als Raffinadeklärsel, auch wohl noch auf freiem Feuer. Nach dem Kochen füllt man das blanke Sud bei sehr hoher Temperatur in die sogenannten Kandispotten, ovale nach unten sich etwas verengende Gefässe von Kupfer oder lackirtem Blech. In diesen sind meistens vorher durch feine Löcher an den Seiten dünne Bindfäden hin und her gezogen, um das Ansetzen der Krystalle zu veranlassen. Man stellt die Potten in besonderen Stuben auf, die von 30° bis zu 60° C. und mehr nach und nach erhitzt werden und dabei dicht verschlossen bleiben. Wenn die bestimmte Temperatur erreicht ist, lässt man die Stuben sehr langsam erkalten. Durch die hierbei bewirkte allmälige Verdunstung und Abkühlung, verbunden mit völlig ungestörter Ruhe der Flüssigkeit, entstehen nach und nach die grossen Zuckerkrystalle, die je nach der Qualität des Klärsels von farblos bis ganz dunkel gefärbt ausfallen, indem die Krystalle viel Syrup eingeschlossen behalten; die dunkelste Kandissorte weil häufig besonders begehrt wird indessen nicht selten auch wohl künstlich gefärbt.

Wenn die Kandisstuben hinreichend abgekühlt sind (auf 35° C.), so wird der Kandis herausgenommen, und von der oberen schwachen Krystallkruste („Dexel“), sowie von dem Syrup („Stürzel“) befreit. Die Krystalle werden dann mit schwachem Kalkwasser abgespült und das Ablaufen des Spülwassers durch ein Erwärmen auf etwa 50° in der Stube befördert. Ist dies nach einiger Zeit vollkommen geschehen, so lässt man wieder abkühlen und „löscht“ nun den Kandis, der endlich bei geringer Wärme getrocknet werden muss, um dann in den Handel zu kommen. Aus dem abgelaufenen Syrup kann man noch Melis darstellen oder ihn sonstwie verarbeiten, oder bei weissem Kandis abermals geringeren Kandis daraus gewinnen u. s. w.

4. Die Saftmelisfabrikation. Die Fabrikation von sogenanntem Saftmelis stellt die natürlichste Combination derjenigen von Rohzucker und Raffinade dar, welche aus der Entwickelung der Rohzuckerfabrikation mit Nothwendigkeit hervorging. Die meisten der jetzt existirenden grösseren Fabriken stellen mit geringeren und grösseren Abweichungen hauptsächlich Saftmelis dar und vereinigen so nicht allein die früher getrennten Zweige der Zuckergewinnung in einer Fabrik, sondern verschmelzen auch die einzelnen Operationen derart, dass wenigstens ein grosser Theil des consumfähigen Zuckers direct aus dem Rübensaft erhalten wird. Die Vortheile hiervon sind so einleuchtend, dass es einer näheren Auseinandersetzung nicht bedarf.

Das Wort Saftmelis bezeichnet eigentlich solchen Hutzucker, welcher aus reinem Dicksaft also unmittelbar aus der Rübe erhalten wird. Es gelingt aber nur in verhältnissmässig seltenen Fällen dies mit Vortheil zu thun. Die im Dicksaft vorhandene Menge Nichtzucker modificirt das Kochen und die Krystallisation so, dass es auch bei anscheinend sehr hellem Klärsel zumeist nur gelingt, grobkörnige und noch

dazu sehr viele Decken erfordernde Brode zu erhalten. Die Weisse ist unschwer zu erzielen, aber die übrigen Eigenschaften guter Brode, wie sie sowohl durch die Bodenarbeit wie durch erwünschten vortheilhaften Absatz bedingt wird, sind bei Krystallisationen „auf den ersten Wurf“ nicht so leicht zu erlangen. Fabrikation von wirklichem reinen Saftmelis gelingt daher nur bei besonders guten Rüben, sehr starker Filtration und wenn zugleich die Anforderungen an die fertigen Brode mit den Eigenschaften der zu liefernden Waare übereinstimmen.

Es giebt aber einen anderen Weg, auf welchem man ebenfalls aus Dicksaft direct schöne und weisse Brode erhalten kann, welche unter dem Namen Melis verkauft werden, aber häufig schöner Raffinade nicht nachstehen. Dies ist die Verbesserung der Rübensäfte durch Einwurf. Wollte man wirklich in einer Rübenzuckerfabrik aus dem reinen unmittelbar gewonnenen Rübendicksafte ohne Einwurf nur Melis kochen, so würde man doch in sämmtlichen Nachproducten so viel Material zur Rohzuckerfabrikation erhalten (weil etwas anderes daraus direct nicht herzustellen ist), dass man in Kurzem sich genöthigt sehen würde, entweder zum Raffiniren der enthaltenen Rohzuckerproducte überzugehen, oder dieselben unverarbeitet zu veräussern. Statt dessen aber vereinigt man die Nachproducte lieber gleich mit dem Dick- oder Dünnsafte, und stellt aus beiden zugleich fortlaufend grössere Mengen gleichartiger vortrefflicher Waare dar, die ebenfalls Saftmelis genannt wird, verarbeitet also gleichartig den Rübensaft und die Nachproducte.

Es lässt sich hiernah die Saftmelisfabrikation dahin definiren, dass sie in der Verbesserung der Rohsäfte durch Einwerfen der Nachproducte in der Weise besteht, dass durchweg ein ziemlich gleichartiges zuckerreiches Klärsel entsteht, aus welchem man guten Melis herstellen kann.

Die Art wie dies Einwerfen geschieht, die Menge des Einwurfes, die Verarbeitung der Nachproducte, die Herstellung von Deckzucker, die Qualität des erzeugten Zuckers u. s. w. sind ausserordentlich verschieden und fast in jeder Fabrik anders. Auf die Methode des Einwurfes sind neben den Anforderungen des Consums vorzugsweise die Qualität der Rüben und die Grösse und Wirksamkeit der Filtration von Einfluss. Es lässt sich weder eine allgemeine Darstellung noch eine specielle Erwähnung aller vorkommenden Methoden geben, ein paar concrete Beispiele werden aber am besten einen Begriff von der Saftmelisfabrikation zu begründen im Stande sein.

Eine Fabrik, welche keinerlei Rohzucker einkauft und nichts als die schönste Sorte Melis verkauft, kann etwa so verfahren.

Bis zum Dicksaftkochen in dem Robert'schen oder Tischbein'schen Apparate gleichen die Operationen den oben bei der Rohzuckerfabrikation angeführten. Hier wird aber nur ein gewisser Theil des Dicksaftes, nämlich derjenige welcher den Deckzucker liefern soll, auf die angegebene Schwere verkocht, filtrirt und auf Bastern gekocht, wie für die Darstellung des Rohzuckers; was man so einrichtet, dass hierzu die reinsten Antheile Dünnsaft, welche zuerst von den Filtern kommen, verwendet werden. Der übrige grössere Antheil Saft wird nur bis beispielsweise 36 Proc. eingekocht, dann durch Zusatz von Nachproducten, wozu man alle besseren Zucker aus kleinen und grossen Krystallisirbehältern verwendet, auf die Schwere von 50 bis 55 Proc. gebracht. Man nimmt zu Anfang der Campagne die Nachproducte der vorhergegangenen, später diejenigen welche die laufende Campagne liefert. Wenn das Verhält-

niss von zu lieferndem Hutzucker, zu verarbeitenden Rüben und nothwendigem Deckzucker es gestatten, so wird auch wohl mehr Dicksaft auf Rohzucker verarbeitet, als zur Gewinnung von Deckzucker nothwendig ist, und das daraus gewonnene schöne erste Product ebenfalls eingeworfen, wobei man dann besonders schöne Waare erhält. Man zielt meist dahin, einen möglichst gleichartigen Zucker zu erhalten, und sorgt daher besonders für gleichartigen Einwurf, weshalb man die verschiedenen vorhandenen Rohzucker passend mischt und gar zu geringe Nachproducte erst für sich allein raffinirt.

Hat man nun das „Melisklärsel" von dem zur Melisfabrikation erforderlichen Zuckergehalt durch Lösen von Zucker in dem Rübendicksaft erhalten, so wird dasselbe zum Kochen erhitzt (dabei häufig mit Blut geklärt) und unter Anwendung von viel Knochenkohle über Doppelfilter filtrirt. Das filtrirte Klärsel wird gekocht, auf Melisformen gefüllt und gedeckt, wobei fast Alles Geltung hat, was oben bei der Raffinerie auseinander gesetzt worden ist. Den Deckzucker erhält man in dem hier angenommenen Beispiele aus den oben bezeichneten Dicksaftbastern, welche man auf verschiedene Art behandelt. Man kann sie maischen, centrifugiren und in den Centrifugen weiss decken; oder man kann, wenn der Zucker nicht rein genug wird, diesen nach dem Centrifugiren nochmals mit Wasser maischen und abermals centrifugiren, oder man kann sie auch ablaufen lassen und auf dem Boden ausdecken, indem man sich hierzu passender von den Melisbroden während des Deckens ablaufender Syrupe bedient. Diese Syrupe heissen grüne halbgedeckte und gedeckte, je nachdem sie nicht oder mehr oder weniger mit dem Decksyrupe gemischt sind, oder fast ganz aus diesem bestehen. Die letzten gedeckten Melissyrupe können, wenn das Decken sehr weit fortgesetzt wird, als erste Decken für grüne Brode dienen, oder man benutzt sie zum Ausdecken der Dicksaftbastern, die dann nach nochmaligem Decken direct zu Deckklärsel verschmolzen werden können.

Man sieht schon aus dieser Andeutung der vorkommenden Abänderungen des Grundverfahrens, von wie verschiedenerlei Art die entfallenden Syrupe sind, je nachdem man die eine oder die andere Modification befolgt, und dass es daher unthunlich ist, hier deren aller weitere Verarbeitung anzugeben. Man kann aber leicht ermessen, wie der Grad der Reinheit und Krystallisationsfähigkeit für diese maassgebend sein muss, so dass die Syrupe der Reihe nach (wo möglich auf Dicksaftschwere verdünnt und filtrirt) verkocht und auf Basterformen, kleine und grosse Krystallisationsbehälter u. s. w. gefüllt werden, um nach dem Auskrystallisiren und Centrifugiren (resp. Ablaufen von Schützenbach'schen Kasten) Rohzucker zum Einwurf zu liefern.

Da mit fortschreitender Aufbewahrung der Rüben in den Miethen die Güte der Säfte abnimmt, so ändert man im Verlauf der Campagne das Verhältniss zwischen Saft und Einwurf, indem man in immer leichteren Saft einwirft, also verhältnissmässig mehr Krystallzucker zusetzt; umgekehrt macht man bei sehr guten Rüben und schönen Säften den Saft vor dem Einwerfen auch schwerer als oben angegeben, indem es stets das Augenmerk des Fabrikanten ist, so viel wie möglich Zucker bei der ersten Krystallisation als fertige Waare zu erhalten, d. h. also den Zucker sobald wie möglich aus der Fabrik zu bekommen. Je nachdem sich die Rüben in den Miethen halten und je nachdem die Säfte überhaupt beschaffen sind, geht man häufig im Laufe der

Campagne (früher oder später) von der Saftmelisfabrikation ab, wenn die Producte sich nicht mehr leicht so herstellen lassen, wie sie im Handel eben verlangt werden, und kocht sämmtliche Rohsäfte auf Rohzucker, um diese dann in gleichlaufendem aber in den ersten Erzeugnissen getrenntem Gange zu raffiniren. Die hierbei dargestellte Raffinade entspricht aber zumeist in der Beschaffenheit dem früher dargestellten Melis, da man nicht die Sorgfalt in der Auswahl des Rohzuckers u. s. w. darauf verwendet wie in eigentlichen Raffinerien.

Nach Beendigung der Rübenverarbeitung und dem Verkochen derjenigen Syrupe, die eine kürzere Krystallisationszeit haben, legt man entweder den noch vorhandenen oder aus der Aufarbeitung der Nachproducte entstehenden Rohzucker für die erste Zeit der nächsten Campagne zurück, oder man setzt die Raffinerie sämmtlicher Zucker noch während des Sommers oder doch während einiger Monate fort.

Ein anderes Beispiel der Saftmelisfabrikation ergiebt sich aus einer Fabrik, welche zu ihren Producten noch Rohzucker hinzukauft. Dieser Rohzucker wird etwa unter den schönsten Producten gewählt und direct nur zur Gewinnung von Deckzucker verwendet. In diesem Falle wird sämmtlicher Rübensaft zur Saftmelisfabrikation verwendet oder auch aus einem Theil davon erstes Product zum Einwurf erzeugt.

Es giebt weiter vielfache Modificationen, von denen eine Combination die folgende ist: der gekaufte Rohzucker wird mit Wasser gemaischt und centrifugirt, um daraus so weissen Zucker zu erhalten, dass er zu Wasserdecken dienen kann. Der bei diesem Centrifugiren entfallende sehr reine Syrup wird nun in den Dünnsaft vor der Filtration unmittelbar nach der Saturation eingeworfen, wodurch man dessen ohnehin nicht grosse Schwere um einige Grade erhöht. Reicht dieser gemaischte Syrup nicht aus, so setzt man noch gedeckte Syrupe oder auch gute Nachproducte zu, um die einmal festgesetzte Schwere des Dünnsaftes zu erreichen, der dann nach der Filtration, dem Verkochen auf Dicksaftschwere und der zweiten Filtration Melis liefert. Man kann dieses Verfahren so einrichten, dass man gar keine Nachproducte als die der Raffinerie erhält, wenn man nämlich sämmtlichen Dünnsaft durch den Syrupeinwurf so verbessert, dass aller Dicksaft ausschliesslich auf Melis verkocht werden kann, und Rohzuckersude ganz wegfallen. Es gelten hier mit den natürlichen Modificationen wegen geringerer Reinheit die bei der Raffinerie für die Verarbeitung der Nachproducte ausgesprochenen Grundsätze, und es ist dann leicht, aus den gedeckten und ungedeckten Melissyrupen durch richtiges Mischen solche Producte zu erhalten, dass die eigentlichen geringen Nachproducte erst später auftreten, wo man sie dann auf Lager bringt, um sie für sich allein im Sommer zu raffiniren.

Dieses Einwerfen der Syrupe oder der Zucker in den Dünnsaft bietet mancherlei Vortheile und eröffnet neben den schon oben angedeuteten abermals eine grosse Reihe mannigfacher Combinationen, deren Auswahl nach Zeit und Umständen dem Fabrikanten frei steht, so zwar, dass im Laufe der Campagne man sich je nach dem erzielten Erfolge auch wohl wechselnd für die eine oder die andere entscheidet.

Die letzten Producte einer Saftmelisfabrik, welche nur ihre eigenen Zucker verarbeitet, können nur Melis — also reiner Zucker — und Rübenmelasse sein. Wird zugleich Farin dargestellt, so geht in diesen ein Theil des Syrups mit in den Handel; wird Rohzucker hinzuge-

kauft, so wird dadurch die Menge Melasse vergrössert, ihre Qualität aber derjenigen der Raffineriemelasse näher gebracht. Wird die Melasse verkauft, so verschwindet damit natürlich der grösste Theil der in den Rüben geernteten Salze für die Rübencultur aus dem Kreislaufe und muss dem Ackerboden ersetzt werden; wird aber die Melasse zu Spiritus gebrannt und dabei nur Melis verkauft, so führt man nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aus und kann, wenn alle Abfälle — auch die in den Filtern absorbirten Salze — sorgfältig ausgenutzt werden, dem Boden alle entzogenen werthvollen Bestandtheile wiedergeben. Kauft man noch Rüben oder Rohzucker oder auch Melasse zum Brennen hinzu, so findet hierdurch eine Bereicherung der eigenen Wirthschaft an Dungstoffen statt.

B. Aus Zuckerrohr.

Das Zuckerrohr (*Saccharum officinarum*) liefert noch jetzt bei weitem den grösseren Theil des überhaupt consumirten Zuckers, indem sich der Zuckerrübenbau erst über einen verhältnissmässig geringen Ländercomplex erstreckt; erst in den letzten Jahren sind in Nordamerika Versuche mit dem Anbau von Zuckerrüben gemacht worden, und sollen dort demnächst die ersten Rübenzuckerfabriken errichtet werden.

Von den verschiedenen Varietäten des Zuckerrohrs sind das von Otahaiti und das gebänderte die geschätztesten und zuckerreichsten. Das Zuckerrohr verlangt einen lockeren und guten namentlich mit stickstoffhaltigen Abfällen gedüngten Boden. Nach zwei Analysen von Péligot und Dupuy enthält das frische Zuckerrohr:

Wasser	72,1	72,0
Zucker	18,0	17,8
Holzfaser	9,9	9,8
Salze [1]		0,4
	100,0	100,0.

Der ausgepresste Saft enthält nach Péligot:

Zucker	20,9
Wasser	77,2
Salze	1,7
Fremde organische Stoffe	0,2.

Im frischen Safte ist nur krystallisirbarer Zucker; die nicht unbedeutenden Mengen von nicht krystallisirbarem (Schleim- etc.) Zucker, welche sich in den Colonialzucker und Syrupen finden, entstehen erst im Verlaufe der grösstentheils noch sehr mangelhaften Fabrikation. Alle Zuckerproducte aus Zuckerrohr unterscheiden sich von den entsprechenden aus Rüben durch ein eigenthümliches Aroma und durch den viel geringeren Salzgehalt, weshalb sich der Rohzucker und der Syrup aus Zuckerrohr weit eher zum Consum eignen.

Im Allgemeinen geschieht die Gewinnung des Zuckers aus Zuckerrohr noch in sehr unvollkommener Weise; es sind hieran theils der Mangel an Brennmaterial theils die sonstigen Verhältnisse der Tropenländer die Ursache, und erst in neuerer Zeit sind einige Verbesserungen an dem althergebrachten Verfahren dort etwas allgemeiner ein-

[1] Nach Berthier bestehen diese aus 68 Kieselerde, 22 Kali und 10 Kalk.

geführt worden, obwohl noch die bei weitem grössere Menge Zuckerrohr nach der älteren Methode verarbeitet wird. In der allerneuesten Zeit haben die Colonien begonnen, die Fortschritte, welche die Rübenzuckerfabrikation gemacht hat, auch auf ihre Fabriken anzuwenden und zu dem Ende Centralfabriken für mehrere Plantagen zu errichten, welche mit Dampf betrieben und mit den vorzüglichsten aus Europa bezogenen Maschinen versehen sind, sie müssen jedoch ihr Brennmaterial aus fernen Ländern (zumeist aus England) beziehen und haben auch sonst mit mancherlei Schwierigkeiten zu kämpfen. Aus diesem Grunde ist es noch unentschieden, in wie weit es sich lohnen wird, die Colonialzuckerfabrikation der Rübenzuckerfabrikation ähnlich auszubilden, und welches die beste Methode sein wird, um unter den gegebenen Verhältnissen eine grössere und bessere Ausbeute aus dem Zuckerrohr zu erzielen. Einstweilen geht in Folge der im Grossen und Ganzen noch sehr mangelhaften Einrichtungen die grössere Menge des geernteten Zuckers für die Fabrikation verloren, wenn auch hier und da mit besseren Apparaten bessere Ergebnisse als früher erzielt werden.

Der Saft wird aus dem Zuckerrohr durch schwere liegende Walzen ausgepresst. Diese liefern in der alten Gestalt nur 50 Proc. Saft, während man bei starker Pressung 70 bis 80 Proc. erhalten könnte. Da das ausgepresste Rohr die Bagasse als Brennmaterial zum Verdampfen des Saftes dienen muss, so darf keine Behandlung angewendet werden, die es zu sehr zerkleinern würde, denn es ist fast das einzige disponible Heizmaterial zum Verdampfen des Saftes.

Durch Vermehrung der Presswalzen, grösseres Gewicht und verbesserte Einrichtung und durch Heizung derselben mit Dampf erhält man jetzt bis zu 65 Proc. Saft; der Zucker, welcher in dem zurückgelassenen Safte verbleibt, dient nur noch als Brennmaterial.

Der erhaltene Saft fliesst in ein grösseres Reservoir, wo man etwa 1 Stunde lang die suspendirten Unreinigkeiten sich absetzen lässt; alsdann kommt er in den Abdampfapparat, worin er zunächst mit einer geringen Menge Kalk (etwa 0,02 bis 0,03 Proc. des Saftes) versetzt und hiernach eingekocht wird. Während des Kochens bildet sich viel Schaum, der öfters abgeschäumt wird, wie man denn auch zuweilen noch mehrmals etwas Kalk zugiebt. Diese Operation heisst „Läuterung". Als Abdampfapparat dient sehr häufig noch die alte „Equipage", welche aus einer Reihe flacher terassenförmig übereinander und auf freiem Feuer stehender Pfannen besteht, deren letzte direct über dem Feuer den Saft fertig kocht. Indessen haben sich in der neueren Zeit eine grosse Zahl von verbesserten Abdampfapparaten der verschiedensten Art Bahn gebrochen; so z. B. Pfannen mit Rührwerk, Pfannen mit Dampfheizung u. s. w., über deren relativen Werth die Berichte sehr verschieden lauten. Auch die Dampfapparate mit verringertem Drucke und mehrfacher Dampfbenutzung haben hier und da in grösseren Fabriken Eingang gefunden.

Beim Abdampfen des Saftes bildet sich in der Pfanne ein Kalkabsatz (*Cal*[1]), der sich so fest ansetzt, dass man die geleerten und trockenen Pfannen stark erhitzen muss, wodurch der Pfannenstein reisst und sich theilweise ablöst, so dass er dann mit einem Meissel fortge-

[1]) Aus 92,5 phosphorsaurem Kalk; 1,4 phosphorsaurem Kupfer; 1,5 kohlensaurem Kalk und 4,6 Kieselerde bestehend.

nommen werden kann. Derselbe hat lange ein wesentliches Hinderniss gegen die Einführung verbesserter Abdampfapparate gebildet, bis man lernte, seine Bildung auf bestimmte Perioden zu beschränken oder ihn in solcher Form zu erhalten, dass auch bei weniger einfacher Form der Gefässe die Entfernung unschwer geschehen kann.

Aus der Kochpfanne kam früher — und kommt in manchen Siedereien noch jetzt — der Saft nach zweckmässiger Abkühlung in grosse Fässer oder Kisten, deren untere Böden durchlöchert und anfangs zum Theil verstopft sind. Nach der Krystallisation öffnete man diese Löcher und liess den Syrup in Cisternen abtropfen. Jetzt bringt man meist den eingekochten Saft in grosse etwas flache Kästen, lässt ihn hier 24 Stunden lang abkühlen, bis die Masse sich körnt, rührt mit eisernen Kellen um und füllt sie dann in hölzerne aus Dauben zusammengefügte Formen. Der Syrup tropft durch die Fugen oder Löcher ab und nach 2 bis 3 Wochen ist die freiwillige Trennung von Syrup und Zucker vollendet; dabei kann man mit etwas reinerem Syrup ein schwaches Ausdecken bewirken.

In den vervollkommneten Siedereien wird das letzte Kochen im Vacuum ausgeführt und zwar wird auf Korn gekocht und die in Kasten abgekühlte Masse ausgeschleudert, und dabei mit Dampf gedeckt.

Die alten Siedereien fertigen nur ein Product; die verbesserten verkochen den Syrup noch einmal, ohne ihn jedoch mit Knochenkohle zu behandeln, was sogar für den rohen Saft nur in sehr wenigen Fabriken geschieht. Mehr als zwei Producte kocht man nicht, da der Syrup theils als Handelswaare theils als Material für die Darstellung von Rum (*Tafia*) einen hinreichend hohen Werth hat.

Man rechnet nach dem älteren Verfahren auf 100 Thle. Zuckerrohr, welches 18 bis 20 Proc. Zucker enthält, nicht mehr als 6 bis 8 Thle. Rohzucker[1]) und 2,5 bis 3 Thle. Syrup.

Bei dem sehr verschiedenen Grade, bis zu welchem die Vervollkommnung der Fabrikation in einzelnen Orten gediehen ist, wird die Mehrausbeute bei Anwendung verbesserter Verfahren begreiflich sehr verschieden angegeben, und es enthalten die Berichte über die zahlreichen in neuerer Zeit vorgenommenen Versuchs- und Vergleichsarbeiten und die betreffenden Rentabilitätsberechnungen die abweichendsten zum Theil direct einander wiedersprechenden Angaben, so dass sich zur Zeit, wo offenbar die Colonialzuckerfabrikation in einer lebendigen viel versprechenden Entwickelung begriffen ist, zuverlässige Resultate nicht mittheilen lassen. Sie wird aus den zahlreichen Apparaten und Verbesserungen, welche ihr die Rübenzuckerfabrikation bietet, diejenigen nach und nach herauszuwählen haben, welche für die örtlichen Verhältnisse passend sind, und auf dem ihr so vorgezeichneten Wege nach und nach zu einer durch die Natur des Zuckerrohrsaftes bedingten verhältnissmässig weit sicherern und besseren Auslieferung gelangen müssen.

C. Aus anderen Pflanzen.

Obwohl von einer eigentlichen Zuckerfabrikation aus anderen Pflanzensäften als denen der Runkelrübe und des Zuckerrohrs nicht wohl

[1]) Péligot fand in 100 Colonial-Rohzucker: 90 bis 94 Zucker, 0,6 bis 1,3 Asche, 3 bis 6 Wasser (Compt. rend. T. XXXII, p. 421; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 310.

die Rede sein kann, so ist doch hier noch zu erwähnen, dass grössere Mengen Zucker auf einfache Weise aus Ahornsaft, aus Sorgho und aus Palmensaft besonders für den Localgebrauch dargestellt werden.

Die Gewinnung des Zuckers aus Ahorn findet in einigermaassen bedeutender Ausdehnung hauptsächlich in Canada und zwar schon seit sehr langer Zeit statt. Die Bäume, welche dort ausgedehnte Waldbestände ganz oder zum Theil bilden, werden zur Zeit des Frühjahrsafttriebes von wandernden Zuckersiedern angebohrt, der Saft in untergehängten Gefässen aufgefangen und unmittelbar verkocht [1]). Dies muss möglichst schnell geschehen, da das längere Stehenlassen des Saftes dessen Verderbniss veranlasst. Wenn der Syrup vom Rührscheit in dicken honigähnlichen Tropfen abfliesst, giesst man ihn durch ein hölzernes Sieb in ein Gefäss, worin man ihn 8 bis 10 Stunden lang absetzen lässt. Dann klärt man ihn mit etwas Eiweiss, kocht, schäumt ab und verkocht rasch bis zum Krystallisirpunkte [2]).

Das Sorgho (*Holcus saccharatus*) oder Kao-lin, auch chinesisches Zuckerrohr genannt, wird behufs der Zuckergewinnung wohl nur in Amerika angebaut. So viel diese Pflanze auch von Frankreich aus als Zuckerpflanze angepriesen worden ist [3]), so dürfte sich doch die fabrikmässige Verwendung derselben in Europa bei der Unsicherheit der Ernte völlig reifer Pflanzen (als der allein zur Zuckergewinnung brauchbaren) auf die Darstellung von Spiritus beschränken (vergl. d. Art. Bd. VIII, S. 68).

Nach den Nachrichten aus Amerika [4]) erhält man daselbst 57 Proc. Saft und 43 Proc. Bagasse aus dem Sorgho. Der Saft, der bei der reifen Pflanze keinen Fruchtzucker enthalten soll, muss durch Kalk theilweise neutralisirt und während des Kochens geschäumt werden. Man filtrirt ihn dann durch Leinen und erhält schon während des Verdampfens (auf freiem Feuer) Zuckerkrystalle. Nach 12 Stunden gesteht die ganze Masse zu krystallisirtem Zucker. So günstige Resultate sind namentlich mit neuerdings angebauten Varietäten des Sorghos erzielt worden, dessen Saft 78,94 Proc. Wasser, 10,22 Proc. lösliche Stoffe (wovon 9,5 Thle. Rohrzucker) enthielt.

Das Rohr soll ungefähr eben so viel Zucker wie die Runkelrübe liefern, und zwar lauten die Angaben auf 1466 Pfd. Zucker und 74 Gallonen Melasse auf 18000 Stück Pflanzen. Die Melasse soll zum Consum tauglich sein. Es scheint, dass zwar die Verarbeitung des Sorghos in ziemlicher Ausdehnung stattfindet, dass aber von einem eigentlichen Fabrikbetriebe noch nicht die Rede sein kann. Ohne Zweifel aber giebt es in Amerika ausgedehnte Ländereien, welche zur Zuckerrohrcultur nicht brauchbar sind, aber zum Anbau von Sorgho vielleicht abwechselnd mit der Runkelrübe günstige Lage und Beschaffenheit haben. Dabei deutet die Reinheit des Sorghosaftes und dessen leichte Krystallisirbarkeit vorzugsweise auf kleineren Gewerbebetrieb hin.

Endlich wird aus dem Saft der Blüthenkolben mehrerer Palmenarten der Palmenzucker oder Jagrozucker (*Jaggery*) gewonnen, und zwar vorzugsweise in Indien und dem indischen Archipel. Im Anfang oder gleich nach der Blüthenzeit bohrt man die Stämme der Bäume

[1]) Neuestes hierüber s. im Scientific American 1863, Nr. 11. — [2]) Vergl. d. Art. Ahornzucker 2. Aufl. Bd. I, S. 383. — [3]) Ausführl. Angabe über die Literatur s. in Wagner's Jahresber. d. chem. Technologie 1858, S. 322 ff. u. 351 ff.; 1859, S. 358; 1861, S. 429. — [4]) Scientific American 1863, Nr. 10 ff.

an [1]) und dampft den aufgefangenen Saft unter Zusatz von etwas Kalk zur Syrupconsistenz ein; beim Erkalten erstarrt der Palmenzucker zu festen krystallinischen Massen. Eine Cocospalme liefert das Jahr über 500 Pfd. Saft von 20 Proc. Zuckergehalt. Der Palmenzucker wird in Indien ähnlich wie in Europa der bessere Colonialzucker gebraucht und direct consumirt; die Melasse besitzt einen eigenthümlichen Geruch und Geschmack und wird ebenfalls als Nahrungsmittel benutzt. Man schätzt die jährliche Production an Palmenzucker auf 220 Millionen Pfund. *C. S.*

Nachtrag zur Rübenzuckerfabrikation.

(s. S. 1132.)

Die „Filterpresse" wurde gleichzeitig mit den neuen mehr Kalkzusatz als bisher erfordernden Scheidungsmethoden in die Zuckerindustrie eingeführt und anfangs nur als ein nothwendiges Vehikel dieser Methoden benutzt. Bei der Jelinek'schen Scheidung z. B., die wegen ihrer saftreinigenden und die Weiterverarbeitung des Saftes bedeutend erleichternden Wirkung in neuester Zeit vielfach angewandt wird, resultirt fast dreimal so viel Scheideschlamm als früher, dessen Aufarbeitung nach der alten ebenso umständlichen als kostspieligen Auspressmethode mittelst Spindel- oder hydraulischer Pressen nicht hätte geschehen können, ohne die aus der besseren Scheidung erwachsenden pecuniären Vortheile vollständig zu compensiren. Erst die Filterpresse machte genanntes Scheideverfahren für die grosse Praxis financiell möglich, indem sie den Schlamm weit schneller, einfacher und billiger, mit ungleich geringerem Aufwande von Handarbeit und Presstüchern und verhältnissmässig weit grösserem Presseffecte d. h. grösserer Saftausbeute aufzuarbeiten gestattet. Kam bei den zahlreichen Manipulationen der alten Schlammauspressung: Einfüllen des Schlammes in die Beutel, Einlegen in die Presse, Umlegen der Kuchen u. s. w. der Arbeiter in fortwährende Berührung mit dem ätzenden Schlamme, der ihm Hände und Kleidungsstücke zerfrass, und wurde dadurch die Schlammstation zu einer „Strafstation", zu der man nur mittelst Lohnerhöhung und selbst dann noch schwierig Arbeiter bekommen konnte: so bleibt bei der neuen Schlammfiltration der Arbeiter ganz von manueller Berührung mit dem Schlamme verschont, da dieser in geschlossenen Leitungen rinnt und in geschlossenen Räumen ausgepresst wird, und es ist notorisch, dass jetzt die Schlammarbeit ihres bequemen und sauberen Verlaufes wegen von den Arbeitern anderen Beschäftigungen vorgezogen wird. Diesen günstigen Eigenschaften verdankt die Filterpresse ihren Vorzug vor allen übrigen neuerdings in so grosser Menge in Vorschlag gebrachten zum Theil sehr künstlich construirten hydraulischen Schlammpressen und Schlammcentrifugen und ihre jetzt fast allgemein gewordene Anwendung nicht bloss bei der Jelinek'schen sondern auch bei jeder anderen Art der Kalkscheidung, sowie ihre hie und da mit Erfolg versuchte Benutzung zum Auspressen der „Schaumschwärze" der Raffinerien; überhaupt wird sie sich gewiss zukünftig in allen den Fällen mit Vortheil statt der Presse verwenden lassen, wo Flüssigkeiten von festen, vorzüglich pulverigen Körpern zu trennen sind.

[1]) Soubeiran, Compt. rend. T. XXXI, p. 14; Wagner, Jahresber. f. chem. Technologie 1857, S. 278.

In England ist die Filterpresse schon seit 1828, in welchem Jahre Needham ein Patent darauf erhielt, vielfach im Gebrauch, namentlich in der Porcellanfabrikation beim sogenannten *clay-making* zum Abpressen des Wassers von der geschlemmten Kaolinmasse; in der Bierbrauerei zur Trennung der Würze von den Träbern; ferner zum Abpressen des Oels vom Samenmehle u. s. f.

In Deutschland fand eine ähnliche Vorrichtung, das sogenannte Howard'sche Pressfilter („Fachfilter"), zwar auch seit 1834 eine sporadische Anwendung zur Filtration von mit Blut oder Thonerde geklärten Syrupen, wurde aber bald wieder aufgegeben.

Die erste Anregung zu der jetzt bei uns üblichen Filterpresse gab die auf der Londoner Ausstellung im Jahre 1862 von der Maschinenfabrik Needham u. Kite[1]) ausgestellte zum Thonpressen benutzte „*filterpress for semifluids*" (historisch unrichtig als „*a new invention*" aufgeführt, da sie doch nur eine Verbesserung der schon früher patentirten Presse ist), deren Princip alsbald von dem Maschinenfabrikanten Danek zu Prag (Firma: Vina, Danek u. Comp.) den besonderen Zwecken der Zuckerindustrie dienstbar gemacht wurde durch Herstellung einer der Needham'schen principiell ähnlichen, in Construction, Form und Wirkungsweise aber wesentlich von ihr verschiedenen „Schlammfilterpresse" zur Auspressung des Scheideschlamms. Diese Danek'sche Filterpresse (in der Praxis meist Needham'sche oder noch häufiger abbrevirt: Dam'sche genannt) fand sofort allgemeine Aufnahme[2]), aber auch von Seiten anderer Maschinenfabriken vielfache Umänderungen und Verbesserungen, die indessen nicht gerade weit von der ursprünglichen Construction abführten. Eine solche nach Needham'schen Principe construirte Filterpresse in ihrer einfachsten ursprünglichen Form zeigen die Figuren 69 bis 72, wovon Fig. 69 die perspectivische Ansicht einer vollständigen Presse mit zugehöriger Rohrverbindung, Fig. 70 einen einzelnen Pressrahmen, Fig. 71 dessen horizontalen Querschnitt und Fig. 72 zwei zusammengehörige Pressrahmen darstellt. Für den Gebrauch in Zuckerfabriken sind zwar in neuester Zeit andere Constructionen üblich, als die hier dargestellte, letztere findet sich indess noch viel im Gebrauch und bietet, abgesehen von ihrer historischen Bedeutung als erste Entwickelungsstufe derartiger Vorrichtungen, welche ihr an und für sich ein wissenschaftliches Interesse sichert, in Vergleich mit anderen Filterpressen immer noch den praktischen Vortheil der Einfachheit und billigen Herstellung, welche sie sehr geeignet macht für Zwecke der kleinen Industrie, während die exacter arbeitenden aber theureren Mechanismen bei Verarbeitung grösserer Massen nutzbringender sind.

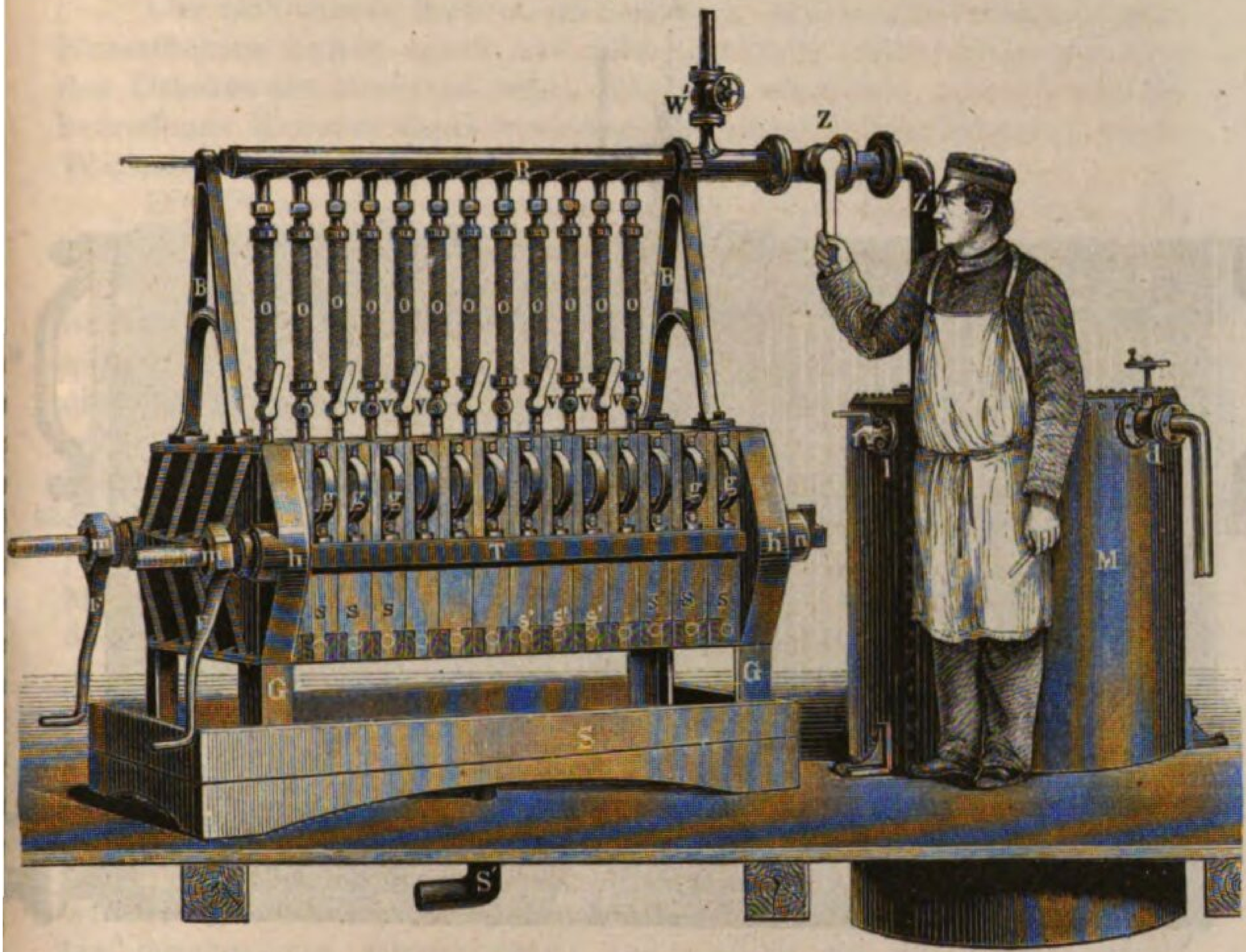
Die schweren gusseisernen auf den Füssen *G G* stehenden Holme *h* und *h'* dienen als Presswiderlager (*h'* feststehend, *h* beweglich auf Rollen unter *G*) und sind durch die vorn mit Schraubengewinde versehenen Eisenstangen *T T* so verbunden, dass die mittelst der Griffe *g g* auf *T T* verschiebbar hängenden Pressrahmen *s s* (Fig. 69) durch Anziehen der Schraubenmuttern *m m* fest aneinandergepresst werden können. Jeder der Pressrahmen *s s* umschliesst rings eine canelirte Platte *r* (Fig. 70 und 71) derart, dass auf beiden Seiten eine circa $^1/_2$ Zoll

1) The practical mechanic's journal, Scientific record of the great Exhibition London 1862; enthält S. 412 Abbildung und Beschreibung der Thonfilterpresse.

2) Vergl. Zeitschrift d. Vereins f. Rübenzuckerindustrie im Zollverein. Bd. XIV. S. 410.

breite Vertiefung entsteht, welche sich jedesmal mit der Vertiefung des benachbarten Rahmens beim Aneinanderpressen beider ergänzt zu einem

Fig. 69.



ringsum geschlossenen schmalen (circa 1″ weiten, $1^1/_2$′ breiten, $2^1/_2$′ langen) hohlen Raume (der „Presskammer"), in welchen, nachdem die ihn einschliessenden canelirten Wände auf Fig. 70 dargestellte Weise mit dem leinenen Presstuche *t* einfach belegt sind, der Schlamm mittelst Dampfdruck eingeführt und darin ausgepresst wird.

Zum Eintritt desselben dienen die runden Oeffnungen *aa* (Fig. 70 und 72), welche sich ebenso wie die Presskammern aus je zwei benachbarten Rahmen ergänzen und die an den Hähnen *vv* befestigten Schläuche *x* (Fig. 70) aufnehmen. Letztere sind etwas weiter im äusseren Umfang als die Oeffnungen *aa*, werden also beim Zusammenpressen der Rahmen *ss* fest zwischen diese gepresst und bewirken so die erforderliche Dichtung zwischen Hahn *v* und Rahmöffnung *a*. Sämmtliche Hähne *vv* stehen durch die Schläuche *oo* mit dem weiten (auf den Tragböcken *BB* ruhenden) Rohre *R* und weiter hin durch den Hahn *Z* und das „Steigrohr" *Z'* mit dem Montejus *M* in Verbindung, in welchem der auszupressende Schlamm sich befindet.

Lässt man nun durch das Ventil *d* gespannten Dampf in das Montejus und öffnet *Z* und die Hähne *vv*, so wird der Schlamm in die Presskammern getrieben und gegen das die canelirten Wände bekleidende Presstuch *t* derart gedrückt, dass sein flüssiger Bestandtheil, der Saft, durch die Maschen des Tuches filtrirt, der feste aber als eine, je nach Stärke und Dauer des Dampfdruckes mehr oder weniger harte Masse, der „Schlammkuchen", zurückbleibt. Der durch-

gepresste Saft rinnt in den Vertiefungen *r r* (Fig. 70) hinunter durch die Löcher *e e* in den in jedem Rahmen befindlichen Canal *s'*, um durch

Fig. 70.

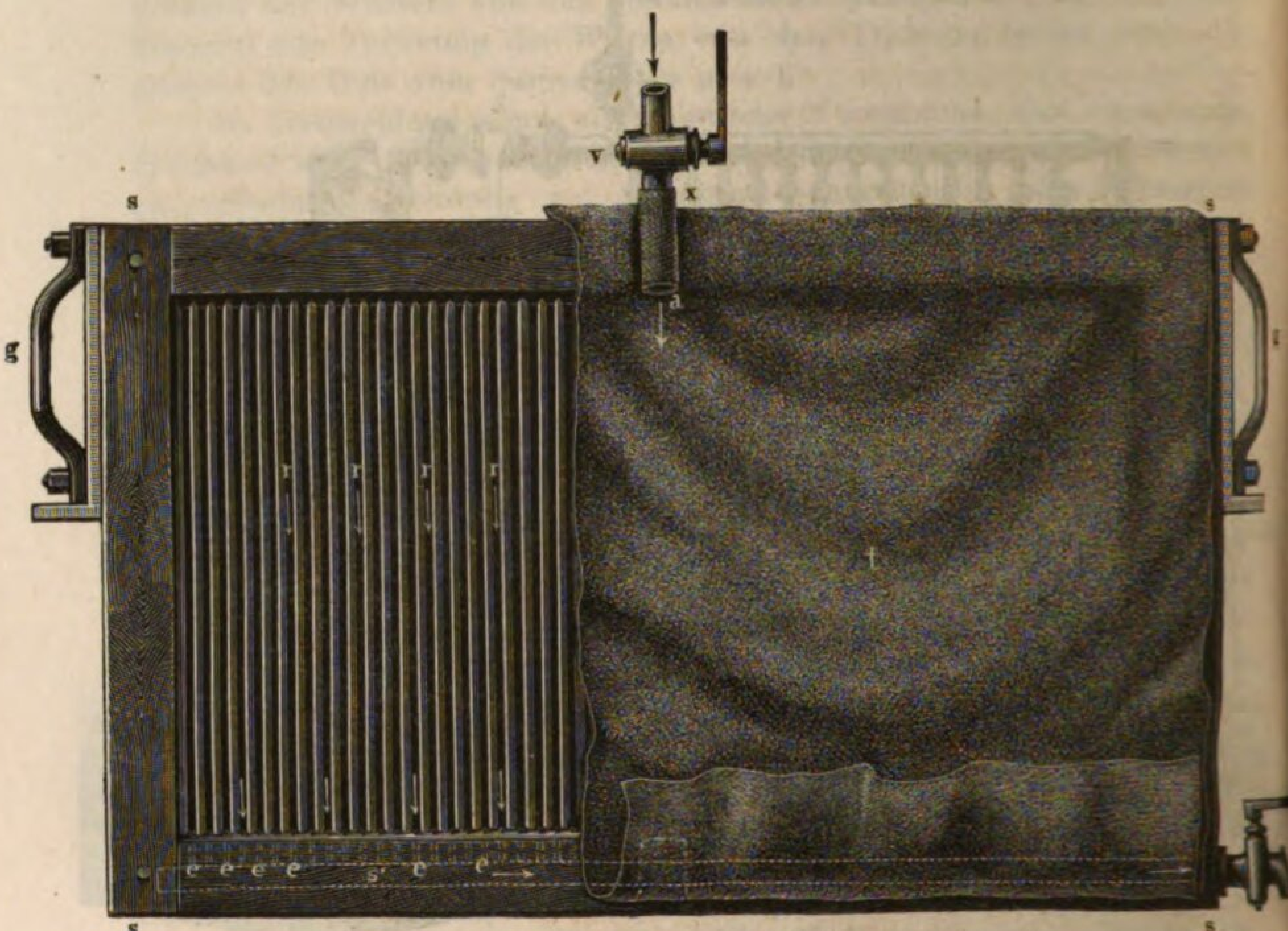


Fig. 71.

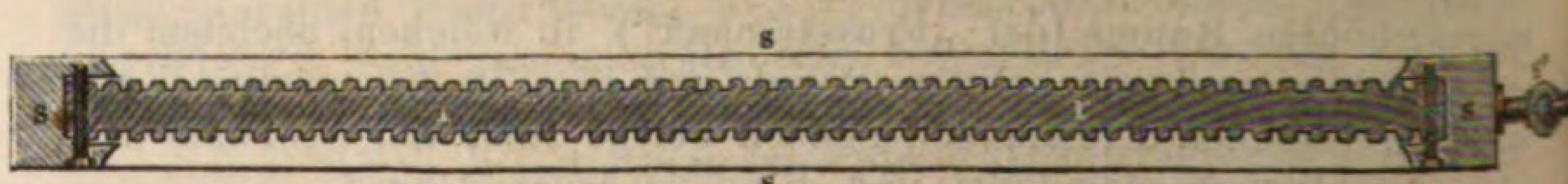
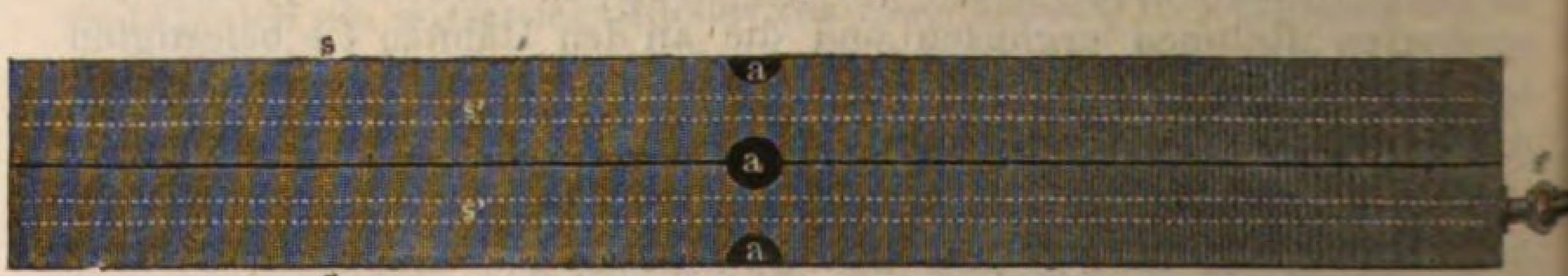


Fig. 72.



den Hahn *s''* (Fig. 70, 71 und 72; in Fig. 69 nur durch weisse Kreise angedeutet) in eine Sammelrinne *S* und von da endlich durch *S'* abzufliessen. So lange der Saftausfluss aus den Hähnen *s''* fortdauert, lässt man ununterbrochen aus *M* Schlamm nachströmen, lässt also während der Filtration den durch *d* eintretenden Dampf nicht unmittelbar auf den Inhalt der Presskammern wirken, sondern immer nur durch Vermittelung der zwischen Kammer und Dampf befindlichen, die Rohre *Z'*, *R* und *o o* erfüllenden Schlammflüssigkeit. Erst wenn die Hähne *s''* zu fliessen aufhören — ein Zeichen, dass die Kammern vollständig mit fester Schlammmasse gefüllt sind — schliesst man *Z* und

lässt durch Oeffnen des Ventiles W' den durch W zuströmenden Dampf unmittelbar auf die Schlammkuchen wirken, um den letzten Saftantheil noch möglichst „herauszudrücken“, die Kuchen zu „trocknen“.

Der abfliessende Saft ist bei normaler Arbeit und unbeschädigten Presstüchern immer blank und läuft nur dann trübe, wenn während des Druckes ein Presstuch reisst oder sich verschiebt, worauf man die betreffende Kammer durch Schliessen des zugehörigen Hahnes v ausser Wirksamkeit setzt.

Die Pressrahmen werden jetzt fast allgemein nicht mehr von Holz, sondern von Eisen angefertigt, wodurch grössere Haltbarkeit bedingt wird. Hie und da hat man auch, nach Vorbild der ursprünglichen Needham'schen Presse, Einrichtungen, bei denen der Schlamm nicht wie hier durch Dampfdruck, sondern durch Luftdruck mittelst einer Druckpumpe in die Kammern getrieben und ausgepresst wird, wobei man dann den Druck durch allmälige Mehrbelastung des die Pumpe regulirenden Sicherheitsventiles successiv verstärken kann. Indessen ist der Dampf wegen der Einfachheit der ihn regulirenden Manipulationen, wegen seiner gleichmässigeren Wirkung und wegen der Möglichkeit, seiner mechanischen pressenden Function die Function des Aussüssens und Austrocknens hinzuzufügen, der Anwendung comprimirter Luft vorzuziehen.

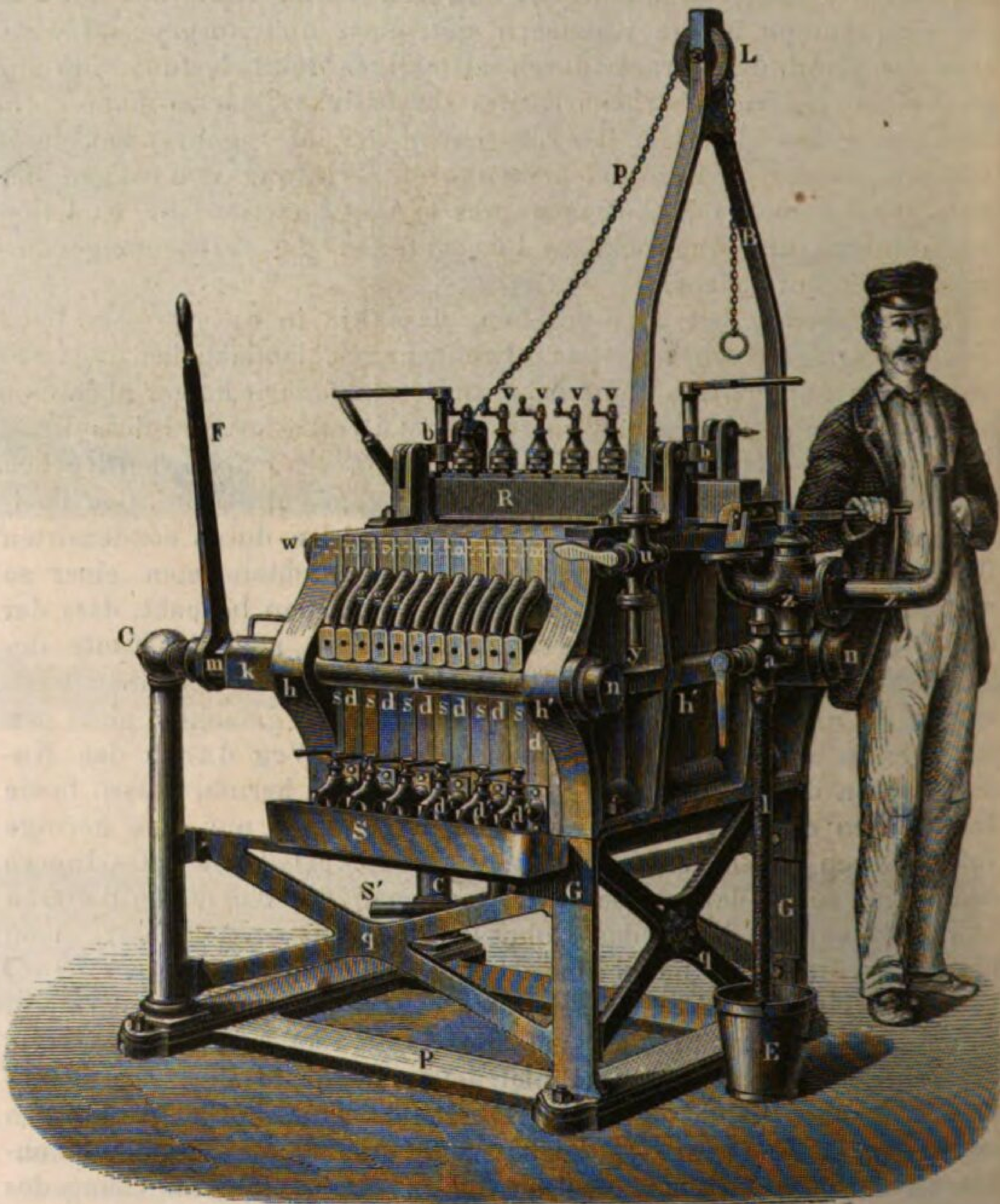
Die Erfahrung hat nun ergeben, dass die in Filterpressen nach Needham-Danek'schem System gewonnenen Schlammkuchen ungeachtet ihrer äusserlich harten und trockenen Beschaffenheit immer noch eine nicht unbedeutende Menge Saft eingeschlossen enthalten, und dass dieser Saft concentrirter ist, als er sein müsste, wenn der Dampf den Kuchen wirklich gleichmässig aussüsste d. h. dessen ganze Masse in allen Theilen durchdränge, durchfeuchtete und endlich den durch condensirten Dampf verdünnten Saft verdrängte. Das Nichteintreten einer so vollständigen Einwirkung wird erklärlich, wenn man bedenkt, dass der durch a (Fig. 70) einströmende Dampf zunächst nur die Kante des Schlammkuchens, und zwar nur einen kleinen Theil derselben trifft, und dass er, um nach dem unteren Ausgange s' zu gelangen, nicht den schwierigeren weil mehr Widerstand bietenden Weg durch den Kuchen, sondern den leichteren Weg um den Kuchen herum, dessen beide Aussenflächen entlang, wählen, also nur letztere bis auf eine geringe Tiefe berühren und durchfeuchten wird. In der That blieb das Innere des Kuchens selbst dann unberührt, wenn man das Aussüssen dadurch forcirte, dass man durch das Rohr W (Fig. 69) erst Wasser, dann Dampf einströmen und beide hinreichende Zeit einwirken liess.

Dieser Uebelstand führte sehr bald darauf, Pressen zu construiren, bei welchen der Dampf nicht auf die Kante, sondern auf die volle Fläche des Kuchens einwirkt und letzteren behuf der Aussüssung nicht der ganzen Länge nach von Oberkante zu Unterkante, sondern nur der ungleich geringeren Dicke nach von einer Breitseite zur anderen zu durchdringen hat, und bei denen ferner eine Umgehung des Kuchens seitens des Aussüssmittels (Dampf oder Wasser) dadurch unmöglich gemacht wird, dass der Raum, wo letzteres in den Kuchen eintritt, von dem Raume, in welchem der durchgepresste Saft abfliesst, durch die Fläche des Kuchens absolut getrennt ist, so dass Aussüsswasser oder -dampf keinen anderen Ausweg haben, die Masse des Kuchens durchdringen müssen. Der Maschinenfabrikant Trinks in Helm-

stedt führte zuerst eine solche Filterpresse aus, deren Wirksamkeit sowohl durch ihre Arbeitsergebnisse im Grossen, als auch durch zahlreiche vergleichende Versuche als eine dem angestrebten Zwecke vollständig entsprechende, die der Needham-Danek'schen Presse übertreffende erkannt wurde. Man erhielt z. B. bei Versuchen in einer Braunschweiger Zuckerfabrik aus 12 in der Needham-Danek'schen Presse völlig erschöpften Schlammkuchen mittelst der Trinks'schen Presse noch 34 Liter Saft von circa 6 Proc. Zuckergehalt, und fand im Allgemeinen den Wassergehalt der Trink'schen Kuchen zu durchschnittlich 26 Proc., den der Danek'schen dagegen nicht unter 33 Procent.

Die Figuren 73 bis 77 zeigen die Trinks'sche Presse [1]): Fig. 73

Fig. 73.



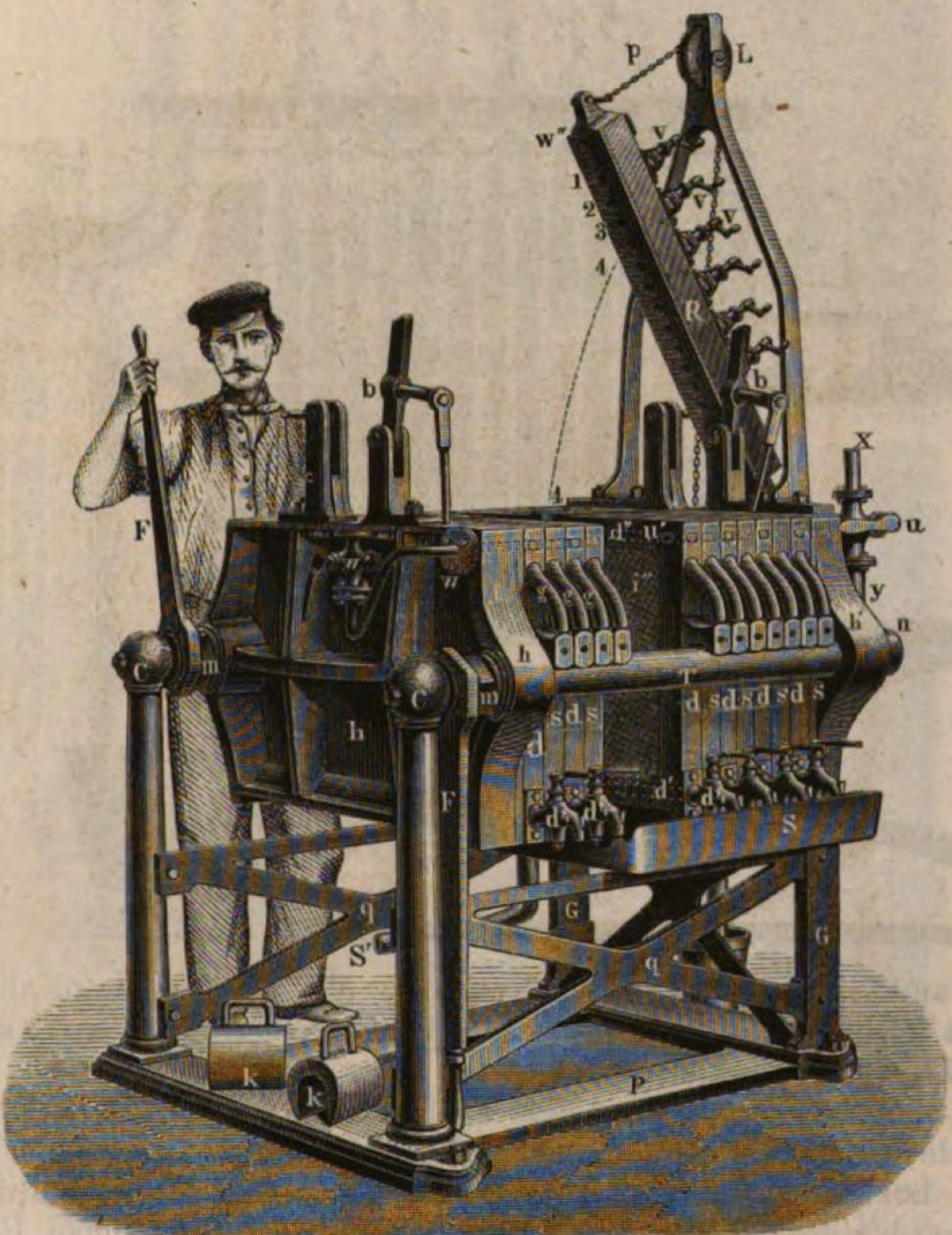
und 74 perspectivische Ansichten der vollständigen Presse von zwei um einen rechten Winkel verschiedenen Richtungen aus (Fig. 73 ge-

[1]) Das Original der hier dargestellten Presse ist ausgeführt von der Maschinenfabrik Koch u. Haberland in Alfeld.

schlossene, Fig. 74 offene Presse); Fig. 75 senkrechter Durchschnitt der ganzen Presse ohne Tucheinlage und Schlammfüllung; Fig. 76 senkrechter Durchschnitt einzelner Kammern im vergrösserten Maassstabe, mit Tucheinlage und Schlammfüllung; Fig. 77 zwei vollständige Pressplatten mit Tucheinlage, vergrössert.

Sie ist ganz von Eisen construirt. Man erkennt leicht dass ihre Haupttheile und deren Anordnung im Allgemeinen nicht wesentlich differiren von der vorigen Presse. Die Grundplatte *P* mit den durch die Stäbe *qq* verbundenen Säulen *CC* und Füssen *GG*, dem Holme *h'* und den in diesen eingekeilten runden Tragbalken *TT* bilden das feste Gestell der Presse. Auf *TT* hängen mittelst der Handgriffe *gg* verschiebbar die Pressplatten *sdsd*, welche durch den ebenfalls verschiebbar auf *T* hängenden Holm *h* mittelst Anziehen der Muttern *mm*

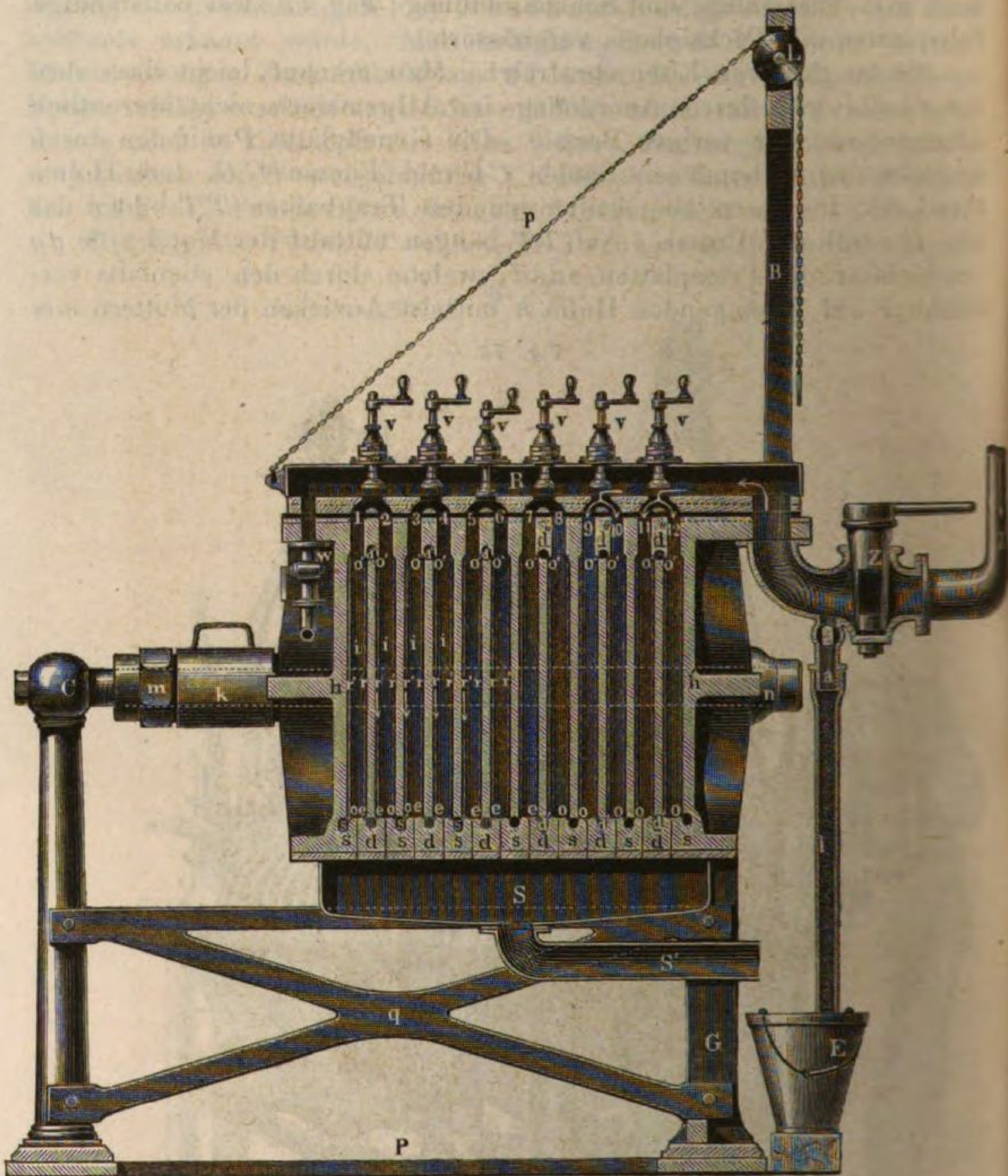
Fig. 74.



gegen den festen Holm *h'* gepresst werden können. Jede der Pressplatten *d* und *s* hat gerade wie bei der vorigen Presse eine circa $^3/_4''$ breite Vertiefung *i''* (Fig. 74) mit Canelirungen *rr* und *r'r'* (Fig. 75, 76 u. 77), so dass je zwei aneinandergepresste Platten eine $1^1/_2''$ breite Höhlung *i* (Fig. 75) die „Presskammer" einschliessen; welche durch die Oeff-

nung A (Fig. 76 und 77) mit R (Fig. 75), dem Schlammzuführungsrohre, in (durch Ventile vv abschliessbarer) Verbindung steht. Die canelir-

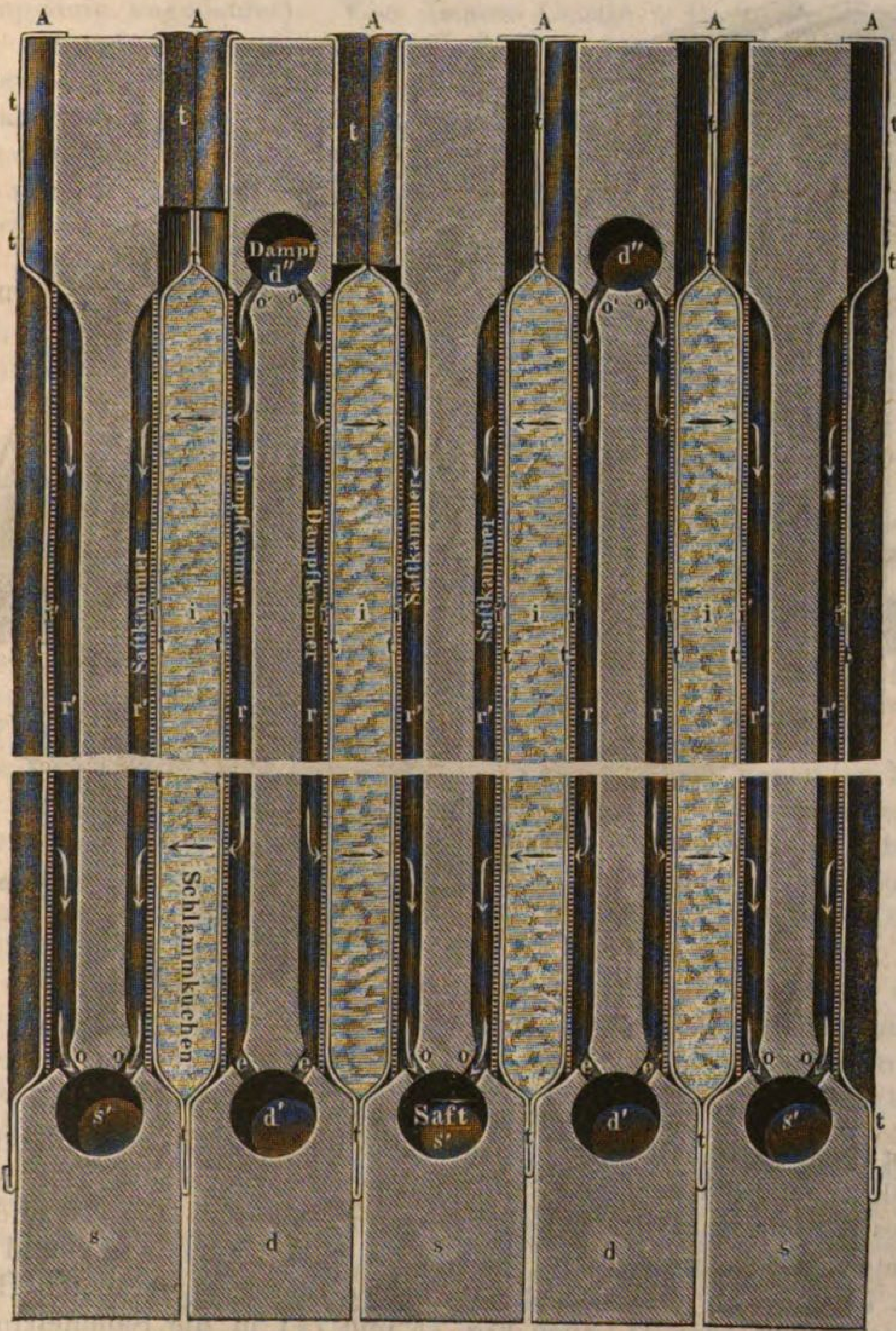
Fig. 75.



ten Wände rr und $r'r'$ (Fig. 76 und 77) der Presskammern sind bekleidet 1) mit einem sehr feinmaschigen Messingdrahtsiebe i' (Fig. 76 und 77), welches mittelst Einfalzung befestigt ist und ein für alle Mal sitzen bleibt. 2) darüber mit dem Tuche t (Fig. 76 und 77), welches neben seiner Function als filtrirende Fläche innerhalb der Kammern zugleich letztere nach Aussen abschliesst, indem es sich beim Anziehen der Presse rings um die Kammer zwischen die vortretenden Rahmen der Platten $sdsd$ dichtend einklemmt (Fig. 76), und welches nach jedesmaliger Pressung erneuert wird. Behufs der Dichtung zwischen den oberen Kammeröffnungen AA (Fig. 76; Fig. 75 mit Zahlen 1 bis 12 bezeichnet) und den Oeffnungen 1, 2, 3 ... des Rohres R (Fig. 74) wird zwischen beide eine dicke der Unterfläche von R congruente Gummiplatte mit 12 über die 12 Oeffnungen A (Fig. 75 u. 76)

passenden Löchern gelegt und durch den Druck des schweren überdies durch b (Fig. 74) aufgeschraubten Rohres R fest angepresst.

Fig. 76.

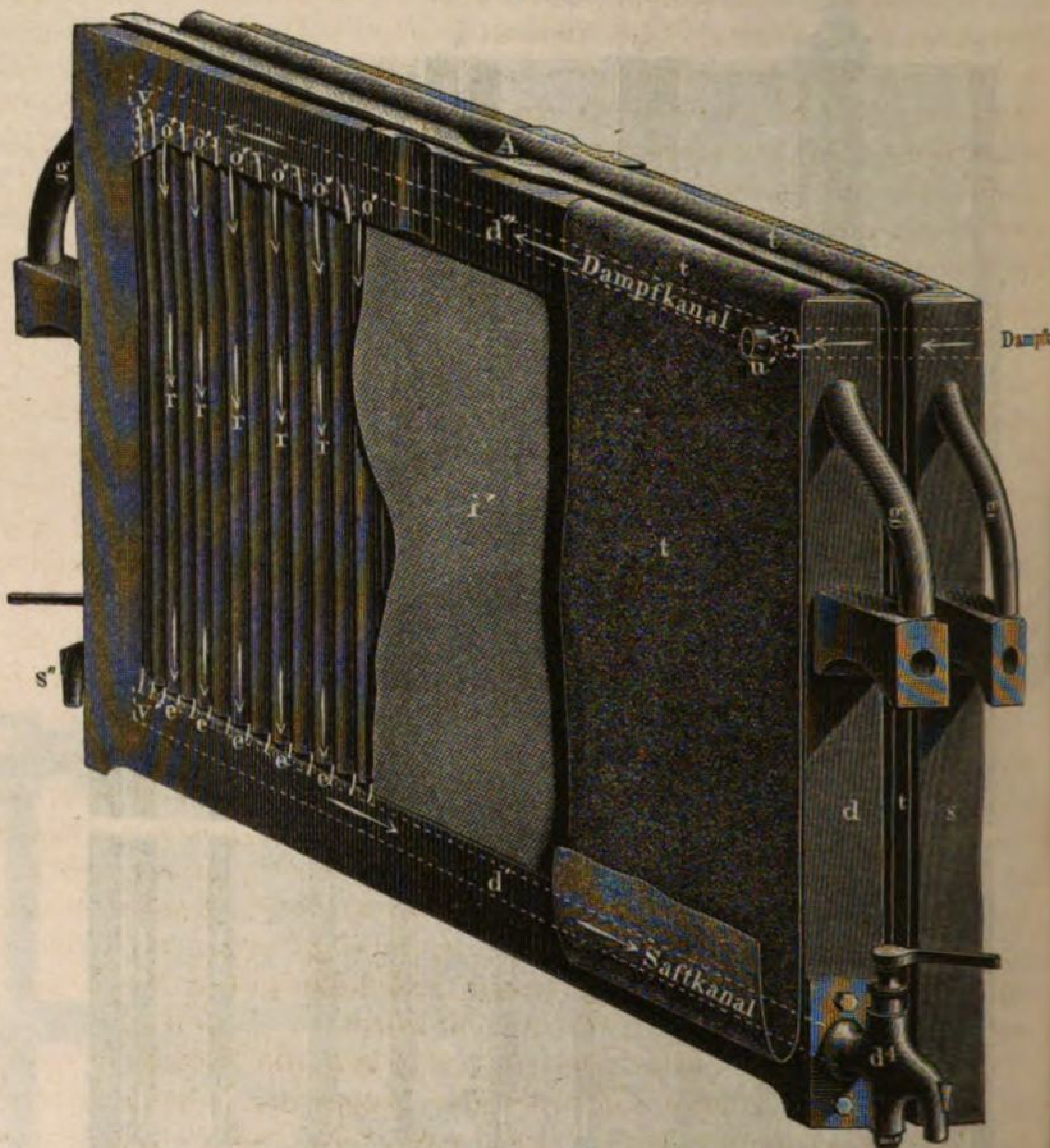


Im ersten Stadium der Arbeit ist nun die Wirkungsweise der Trinks'schen Presse ganz wie bei der Needham-Danek'schen.

Sind sämmtliche Presstücher auf Fig. 77 dargestellte Weise eingehängt (jedes Tuch hat zu dem Zwecke ein Loch, das über den Rohrstutzen u' (Fig. 74 und 77) passt), darauf die Kammern wie in Fig. 76 zusammengepresst, auch das vierkantige Rohr R wie in Fig. 73 und 75 heruntergelassen und mittelst der Schraubenbügel bb (Fig. 73 und 74) auf der Oberfläche der Pressplatten befestigt, so lässt man durch Oeffnen der Ventile vv und des Hahnes z durch das Rohr z', das Steigrohr des Schlammmontejus, den Schlamm einströmen und die Filtra-

tion beginnen. Der durch *AA* (Fig. 76 und 77) in der Fig. 75 durch Pfeile angedeuteten Richtung eintretende Schlamm wird, den Raum i

Fig. 77.



(Fig. 75 und 76) der Kammer erfüllend, gegen die Tuchflächen *tt* gepresst, sein Saftinhalt nach beiden Seiten durch Tuch- und Siebfläche gedrückt, während der feste Schlammkuchen zurückbleibt. Der durchgepresste Saft rinnt in den Canelirungen *rr* und *r'r'* (Fig. 75 und 76) hinunter, durch die Löcher *ee* und *oo* in die Canäle *s's'* und *d'd'* (Fig. 75 und 76), um durch die auf beiden Seiten angebrachten Hähne $d^4 d^4$ und *s''s''* (Fig 77, auch Fig. 73 und 74) in die Sammelrinne *S* (Fig. 73 und 74) und von da durch *S'* abzulaufen.

Sobald die Hähne d^4 und *s''* nicht mehr laufen, also die Presskammern ganz mit festem Schlamm gefüllt sind, schliesst man die Ventile *vv* und den Hahn *s'* und beginnt mit dem zweiten Stadium der Arbeit, der Aussüssoperation, die sich wesentlich von der bei der ersten Presse beschriebenen unterscheidet und welche eben das eigenthümliche und Vortheilhafte des Trinks'schen Verfahrens ausmacht. Der aussüssende Dampf tritt nicht wie sonst durch die obere Schlammeinströmungsöffnungen *AA* in die Kammern, sondern mittelst folgender Einrichtung auf der einen Breitseite jedes Kuchens ein. Sämmtliche Pressrahmen und Holme sind zu dem Zwecke oben in der Richtung von

Hahne *u* nach dem Rohre *W* (Fig. 73, 74) durchbohrt, so dass die Hähne *u* (ein Dreiweghahn) und *W'*, wenn die Presse wie in Fig. 73 geschlossen ist, mittelst eines die Pressplatten durchziehenden Canals *u W* mit einander communiciren (in Fig. 73, 74 und 77 durch Punktirungslinie angedeutet). Von diesem Canale *u W* führen horizontal und rechtwinklig Seitencanäle *d'' d''* (Fig. 75, 76 und 77, auch angedeutet bei Fig. 73 und 74) ab im oberen Theile der Pressrahmen entlang, aber nicht in jedem, sondern abwechselnd in dem je zweiten Rahmen, nämlich immer nur in den mit *d* bezeichneten, während die mit *s* bezeichneten nicht durchbohrt sind. (Fig. 76 und 77 zeigen die Einrichtung am deutlichsten, in Fig. 73 und 74 ist die Abwechselung von Pressplatte ohne, und Pressplatte mit Canal vorn angedeutet.)

Jeder Dampfcanal *d''* steht durch Löcher *o' o'* (Fig. 75, 76 und 77) nach beiden Seiten mit dem durch die Canelirungen *r r* (Fig. 75, 76, 77) gebildeten schmalen freien Raume hinter dem Siebe *i'* in Verbindung. Die unteren anfangs zum Saftablauf mitbenutzten Austrittsöffnungen *e e* und *d' d'* dieses Raumes werden beim Aussüssen durch Schliessen sämmtlicher Hähne $d^4 d^4$ nach Aussen hin abgesperrt, nur die Ausgänge der Canäle *s' s'*, also die Hähne *s'' s''* (Fig. 77), bleiben noch für den Saftablauf offen. Sobald man jetzt durch *u* entweder directen Dampf aus *x* oder Retourdampf aus *y* in die Canäle *d'' d''* treten lässt, dringt derselbe durch *o' o'* die Rinnen *r r* hinunter, erfüllt den Raum hinter dem Siebe *i'* und durchdringt, als eine der Oberfläche des Schlammkuchens gleich grosse pressende Fläche, Tuch, Sieb und Kuchen in der Richtung der in Fig. 76 gezeichneten Pfeile, treibt den Saftinhalt des letzteren in die Canelirungen *r' r'* der benachbarten Pressplatte, in denen er hinab- und durch *o o*, *s'* und endlich *s''* ausfliesst. Eine Umgehung des Kuchens dnrch den Dampf, die man sich nur an dessen Kanten denken könnte, findet in Wirklichkeit nicht Statt, da ringsherum das Tuch in doppelter Lage dichtet, überdies der nur 1'' starke Kuchen dem Dampfdurchgange äusserst geringen Widerstand bietet.

„Dampfkammern“ nennt man in der Praxis die Räume *rr* hinter dem Siebe, in welche beim Aussüssen der Dampf tritt; „Saftkammern“ dagegen die entgegengesetzten *r' r'* in welche der Saft getrieben wird (in Fig. 76 mit Schrift bezeichnet); man nennt auch wohl schlechtweg die Pressrahme *d* Dampfkammern, die Pressrahme *s* Saftkammern.

Ein Reissen des Tuches ist hier weniger zu fürchten wie bei der Needham'schen Presse, da das Sieb *i'* demselben eine feste immer ebene Unterlage gewährt, während es ohne diese Unterlage in die Rinnen der Presskammern gedrückt und dadurch eine bedeutende Reibung erleiden, auch den Saftabfluss erschweren würde.

Die Schlammarbeit wird bei Anwendung der Filterpresse in den Zuckerfabriken sehr verschieden ausgeführt. In vielen Fabriken lässt man den ganzen Inhalt der Scheide- und Saturationspfannen durch die Pressen filtriren, in vielen anderen nur den Schlamm, nachdem er sich abgesetzt hat und der klare Saft mittelst des Heberrohrs abgezogen ist. Je nachdem man viel oder wenig Scheide- und Saturationspfannen, also viel oder wenig Zeit zum Decantiren hat, wählt man das letztere oder das erstere Verfahren. Ebenso verschieden ist die Aussüssarbeit. Theils beginnt man damit schon, ehe der Schlamm in die Presse kommt, indem man den geschiedenen oder saturirten Saft in der Pfanne absetzen lässt, den klaren Saft abzieht, dann den Schlammrückstand mit

warmem Wasser aufrührt, wieder absetzen lässt und den davon bleibenden Schlammrückstand erst in die Filterpresse bringt und darin nur mit Dampf aussüsst — oder indem man den unverdünnten Schlamm in der Presse erst mit warmem Wasser, dann mit Dampf aussüsst. Letztere Methode ist, will man einmal mit Wasser und Dampf aussüssen, die bei weitem einfachere und schnellere, also da zu empfehlen, wo aus Mangel an Absatzgefässen rasche Verarbeitung geboten ist. Der Eintritt des Wassers geschieht dann, wie der des Dampfes, durch den Hahn *u*. Das Verfahren, die ausgepressten Kuchen wieder zu zerreiben, mit Wasser aufzumaischen und zum zweiten Male zu pressen, ist, obwohl das ergiebigste hinsichtlich des Saftertrages, doch als das umständlichste zu verwerfen. Das kürzeste am meisten gebräuchliche Verfahren, besteht darin, den unverdünnten Schlamm in der Presse nur mit Dampf auszusüssen. Die ganze Pressoperation: Einsetzen der Presskammern, Füllen, Aussüssen, Entleeren nimmt überraschend wenig Zeit in Anspruch.

Um das Rohr *R* ausdämpfen zu können — was immer vor Beginn der Filtration geschehen muss — passt dessen vorderste Oeffnung *W''* auf die des Hahnes *W'*; der Dampf strömt dann aus *u* durch den Canal *u W* und den Hahn *W'* in das Rohr *R* und tritt durch den Hahn *a* (Fig. 73) und den Schlauch *l* aus — gewöhnlich in einen Eimer *E*, um den mitgerissenen Schlamm aufzufangen.

Ueber die am Bocke *B* befestigte Rolle läuft die Kette *p*, an welcher beim Neubeschicken der Presse (Auswechseln der Presstücher) das Rohr *R* in die Höhe gezogen wird (Fig. 74). *FF* Hebel zum Anziehen der Muttern *mm*, zwischen welche und dem Holm *h* die Hülsen *kk* (Fig. 73 und 74) zur Raumausfüllung gelegt werden. *nn* Schraubenköpfe der Balken *TT*.

Im Allgemeinen hat man bemerkt, dass sich der nach der alten Scheidungsmanier gewonnene Scheideschlamm wegen seiner zähen, gummigen und leichten Beschaffenheit nicht so gut in der ältern Needham-Danek'schen Filterpresse behandeln lässt, als der aus der neuen (z. B. Jelinek'schen) Scheidungsmanier resultirende Schlamm, der, weil grösstentheils aus kohlensaurem Kalk bestehend, schwer, pulveriger, „kürzer" ist und sich weit leichter vom anhängenden Safte trennt. In der Trinks'schen Presse dagegen verarbeiten sich beide Arten Schlamm gleich gut und schnell.

Die Maschinenfabrikanten Trinks in Helmstedt und Dehn in Halle bauen augenblicklich gemeinschaftlich Filterpressen, bei denen zwar die Schlammeinführung in die einzelnen Kammern wesentlich einfacher als die hier gezeichnete, übrigens aber das Trinks'sche Princip — die Aussüssung von Breitseite zu Breitseite — den beschriebenen Zeichnungen entsprechend beibehalten ist. *Bs.*

Zuckergährung, *Fermentation glycosique*. So ist wohl die Bildung von Glucose aus Stärkmehl oder Rohrzucker durch Einwirkung von Diastase oder Hefe genannt.

Zuckerhuminsäure, Zuckerhumussäure, die durch Einwirkung von Salzsäure auf Rohrzucker und ähnliche Substanzen entstandene Humussäure (s. unter Humus Bd. III, S. 908).

Zuckerrohr s. unter **Zuckerfabrikation** S. 1169.

Zuckerrohrwachs, syn. **Cerosin** (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 908).

Zuckerrübe s. unter **Zuckerfabrikation** S. 1101.

Zuckersäure. Ein Oxydationsproduct des Zuckers. Formel des Säurehydrats: $C_{12}H_{10}O_{16}$. Die Säure wird gewöhnlich als zweibasisch angesehen und ist dann $2HO . C_{12}H_8O_{14}$ oder $\left.\begin{matrix}C_{12}H_8O_{12}\\H_2\end{matrix}\right\}O_4$; nach Heintz ist sie aber sechsbasisch; doch werden zwei Atome Wasserstoff ungleich leichter ersetzt als die anderen 4 Atome vertretbaren Wasserstoffs, die Säure ist dann $6HO . C_{12}H_4O_{10}$ oder typisch $\left.\begin{matrix}C_{12}H_4O_4\\H_4H_2\end{matrix}\right\}O_{12}$. Die Zuckersäure ist isomer mit der Schleimsäure.

Die Zuckersäure bildet sich beim Erhitzen von Rohrzucker, Stärkmehl und ähnlichen Stoffen mit Salpetersäure, nach Liebig [1]) aus Milch- und Traubenzucker mit Salpetersäure; nach Heintz nur aus Traubenzucker und Salpetersäure; aus Milchzucker nur wenn er zuerst durch Einwirkung von Säure in Traubenzucker verwandelt ist; nach Lowitz vielleicht auch bei der Zersetzung von Krümelzucker mit Alkalien.

Die Zuckersäure wurde zuerst von Scheele [2]) entdeckt, der sie für Aepfelsäure hielt; Guerin-Varry [3]) gab ihre Zusammensetzung $= C_4H_3O_6$ an, und nannte sie danach Oxalwasserstoffsäure Hydroxalsäure *Acide oxalhydrique*; Erdmann [4]) hielt sie für identisch mit Metaweinsäure (s. d. Bd. IX, S. 639); Hess [5]) erkannte sie als verschieden von letzterer und gab ihre Zusammensetzung $= C_6H_4O_7$. Thaulow [6]) bezeichnete die Zuckersäure als fünfbasisch $= 5HO . C_{12}H_5O_{11}$, das Hydrat also $C_{12}H_{10}O_{16}$, welche letztere Zusammensetzung von Heintz [7]) neuestens bestätigt ward, nur dass die Säure nach ihm sechsbasisch ist, also $6HO . C_{12}H_4O_{10}$; Heintz hat dann die Säure und ihr Verhalten genau untersucht.

Die Zuckersäure wird durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rohrzucker dargestellt, doch bildet sich hierbei immer auch Oxalsäure oft in bedeutend vorherrschender Menge.

Nach Thaulow wird 1 Thl. Zucker mit 2 Thln. Salpetersäure, welche mit 10 Thln. Wasser verdünnt ist, in der Wärme behandelt so lange sich noch eine Reaction zeigt; die Flüssigkeit wird dann mit kohlensaurem Kalk neutralisirt, und das Filtrat mit Bleizuckerlösung gefällt; der Niederschlag wird nach dem Auswaschen in Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff zersetzt; die von Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wird zum Verjagen des Schwefelwasserstoffs erhitzt, danach mit etwas überschüssigem Kalicarbonat gesättigt, wobei sich ein schwarzer Farbstoff abscheidet; das farblose Filtrat wird nun mit Essigsäure übersättigt, und wieder mit Bleizuckerlösung gefällt; das reine Bleisalz

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXIII, S. 4. — [2]) Opuscul. Bd. II, p. 203. — [3]) Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XLIX, p. 280; T. LII, p. 318; T. LXV, p. 332. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 257; Bd. XV, S. 480; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 1. — [5]) Pogg. Annal. Bd. XLII, S. 347; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXVI, S. 1; Bd. XXX, S. 302. — [6]) Ebendas. Bd. XXVII, S. 113; vergl. Liebig, Ebendas. Bd. XXX, S. 313; Bd. XXXIII, S. 117. — [7]) Pogg. Annal. Bd. LXI, S. 315; Bd. CV, S. 211; Bd. CVI, S. 93; Bd. CXI, S. 165, 291; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXXI, S. 134.

wird dann nochmals mit Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat zur Krystallisation abgedampft.

Nach Heintz ist bei Anwendung verdünnter Salpetersäure die Bildung reichlicher Mengen Oxalsäure nicht zu vermeiden; er nimmt daher Salpetersäure von 1,27 specif. Gewicht und lässt diese bei 50° bis 60° C. einwirken; er erhitzt 2 Thle. Zucker mit 7 Thln. solcher Säure in einer geräumigen Porcellanschale sehr allmälig bis zur beginnenden Gasentwickelung, wonach die Schale rasch vom Feuer genommen wird; durch die nun folgende Reaction erhöht sich die Temperatur leicht auf 90° C.; sobald danach die Temperatur unter 60° C. gesunken ist, wird die Masse wieder auf 60° C. erwärmt und bei dieser Temperatur erhalten, so lange sich salpetrige Säure entwickelt, und bis die hellgelbe Flüssigkeit sich dunkler färbt. Die Masse wird nach dem Erkalten mit $^1/_2$ Vol. Wasser verdünnt, hierauf mit kohlensaurem Kali neutralisirt, und dann mit Essigsäure schwach übersättigt. Man lässt nun die Flüssigkeit ruhig stehen; nach mehreren Tagen gewöhnlich bilden sich Krystalle von saurem zuckersauren Kali, es dauert meistens Monate, bis die Krystallisation dieses Salzes vollendet ist. Das Salz wird endlich durch wiederholtes Umkrystallisiren mit Zusatz von Thierkohle gereinigt.

Aus den Mutterlaugen krystallisirt beim weiteren Verdampfen neben zuckersaurem auch oxalsaures Salz. Um aus diesem Gemenge noch reines Sacharat darzustellen, wird das Salz mit Zusatz von Essigsäure in heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit überschüssigem essigsauren Kalk ausgefällt; die vom oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit giebt auf Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag von zuckersaurem Kalk, der durch Kochen mit kohlensaurem Kali zersetzt wird, worauf nach Zusatz von Essigsäure wieder saures Kali-Sacharat krystallisirt (100 Thle. Zucker geben im Ganzen etwa 11 Thle. reines saures zuckersaures Kali). Nach Heintz wird beim Fällen des zuckersauren Kalis mit Bleisalz ein Niederschlag erhalten, der immer auch von dem fällenden Bleisalz enthält; er zersetzt daher das Kalksalz mit schwefelsaurem Kadmium, um reines zuckersaures Kadmium (s. S. 1190) zu erhalten, und zersetzt dasselbe durch Schwefelwasserstoff; die abfiltrirte saure Flüssigkeit wird dann erst im Wasserbade nachher im Vacuum über Schwefelsäure verdampft. Die Zuckersäure wird so als amorphe farblose spröde Masse erhalten, krystallisirt ist sie noch nicht dargestellt. Sie schmeckt stark sauer aber unangenehm, zieht an der Luft Feuchtigkeit an und wird klebrig, löst sich leicht in Wasser und auch in Alkohol in jedem Verhältniss, in Aether ist sie wenig löslich.

Die Zuckersäure wird etwas über 100° C. schon gelb, stärker erhitzt zersetzt sie sich ohne aber dabei den Geruch nach verbranntem Zucker zu geben wie Weinsäure und verwandte Säuren. Auch die concentrirte Lösung der Zuckersäure wird beim Sieden zersetzt, und färbt sich braun. Eine verdünnte Lösung schimmelt an der Luft leicht, eine concentrirte nicht. Durch Erhitzen mit Salpetersäure wird die Zuckersäure unter Entwickelung von Stickoxydgas zu Oxalsäure; unter gewissen Umständen bildet sich hierbei auch Weinsäure. Mit verdünnter Schwefelsäure gekocht zersetzt die Säure sich langsam, selbst nach 9tägigem Erhitzen im Wasserbade enthielt die Flüssigkeit noch Zuckersäure und Kohlensäure neben einem braunen harzartigen Körper und neben einer nicht näher untersuchten Säure, deren Zusammensetzung an-

nähernd der Formel $BaO . C_8 H_3 O_5$ entspricht. Concentrirte Schwefelsäure zersetzt die Zuckersäure unter Entwickelung von schwefliger Säure. Beim Erhitzen mit Braunstein und Schwefelsäure giebt sie Kohlensäure und Ameisensäure. Wässerige Zuckersäure oder neutrales zuckersaures Kali reduciren selbst beim Kochen das salpetersaure Silber nicht; bei Zusatz von Ammoniak erfolgt die Reduction in der Kälte langsam, beim Erhitzen überziehen sich die Wände des Gefässes schnell mit einem Silberspiegel. Die Zuckersäure erleidet beim Kochen mit wässerigem Kali keine Veränderung, beim Schmelzen mit Kalihydrat bildet sich oxalsaures und essigsaures Salz: $C_{12} H_{10} O_{16} = 2\, C_4 H_4 O_4 + C_4 H_2 O_8$. Doch zeigt sich beim Uebergiessen der Schmelze mit Schwefelsäure auch der Geruch nach Buttersäure neben dem der Essigsäure. Zuckersäure mit Kalk neutralisirt verändert sich in Berührung mit Caseïn kaum; Bernsteinsäure scheint sich hierbei nicht zu bilden (Dessaignes). *Fe.*

Zuckersäure. So ward früher die aus Zucker mittelst Salpetersäure dargestellte Oxalsäure genannt.

Zuckersaure Salze, Sacharate. Die Zuckersäure wird gewöhnlich als zweibasische Säure angenommen; sie bildet dann neutrale Salze $2\, MO . C_{12} H_8 O_{14}$ und saure Salze $MO . HO . C_{12} H_8 O_{14}$; nach Heintz ist sie eine sechsbasische Säure $= 6\, HO . C_{12} H_4 O_{10}$; in den Salzen ist das basische Wasser mehr oder weniger vollständig durch Metalloxyde ersetzt; es ist aber nur ein Salz bekannt, wo alles Wasser durch Metalloxyd ersetzt ist $= 6\, MO . C_{12} H_4 O_{10}$. Die Zuckersäure neutralisirt die Basen und zersetzt die kohlensauren Salze. Die neutralen Salze der Alkalien reagiren neutral, sie sind leicht löslich, Kali und Ammoniumoxyd bilden ähnlich wie mit Weinsäure in Wasser schwerer lösliche saure Salze; die neutralen Salze der Erdalkalien sind schwer löslich in Wasser, leichter löslich in Säure auch in Zuckersäure. Auch die Erzmetalloxyde bilden meist schwer lösliche Salze, welche durch doppelte Zersetzung erhalten werden, häufig in Flocken, die nach dem Kochen mit Wasser zuweilen erweichen und zusammenbacken, zuweilen ein krystallinisches Pulver bilden. Die Zuckersäure bildet mit Eisenoxyd und anderen Metalloxyden und den Alkalien Doppelsalze, welche durch Alkalien nicht gefällt werden; Zuckersäure verhindert daher die Fällung solcher Metalloxyde durch Alkalien.

Zuckersaures Aethyloxyd: $2\, C_4 H_5 O . C_{12} H_8 O_{14}$. Diese Verbindung wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Zuckersäure in absolutem Alkohol bis zur Sättigung; die Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Natron gesättigt und mit Aether ausgezogen, nach dessen Verdunsten unreiner Zuckersäure-Aether als bitter schmeckender Syrup zurückbleibt.

Der reine Aether wird am besten aus seiner Verbindung mit Chlorcalcium (s. unten) abgeschieden, indem die Lösung der Verbindung in wenig Wasser mit Alkohol und dann mit concentrirter Lösung von schwefelsaurem Natron versetzt wird; das Ganze wird im Vacuum über Schwefelsäure möglichst schnell zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit wenig absolutem Alkohol übergossen und dann mit viel Aether vermischt. Die abfiltrirte Lösung rasch unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdampft hinterlässt reinen Zuckersäureäther als farb-

losen Syrup, der wenn frei von Wasser und Alkohol wawellitartig erstarrt. Der Aether schmeckt bitter, er ist leicht in Wasser und Alkohol, etwas schwerer in Aether löslich; er schmilzt beim Erhitzen leicht, geräth dann ins Kochen und zersetzt sich.

Wird die alkoholische Lösung von Zuckersäure-Aether mit Chlorcalcium versetzt, so bildet sich beim Verdampfen eine eigenthümliche krystallinische Verbindung zuckersaures Aethyloxyd mit Chlorcalcium, $2\,C_4H_5O\,.\,C_{12}H_8O_{14} + CaCl$. Diese Verbindung wird direct erhalten, wenn eine Auflösung von zuckersaurem Kalk in absolutem Alkohol mit Salzsäuregas gesättigt wird; es scheidet sich die Verbindung in weissen Krystallen ab, welche durch Abwaschen mit absolutem Alkohol rein erhalten werden. Aus Wasser krystallisirt diese Verbindung über Schwefelsäure in rhombischen Krystallen, mit Winkeln die etwas grösser als 60° sind und auf deren scharfe Kante eine scharfe Endfläche unter 90° bis 100° aufgesetzt ist, wodurch die Krystalle tafelartig erscheinen. Die Krystalle sind luftbeständig, sie lösen sich in kaltem Wasser ohne Zersetzung, in Aether sind sie unlöslich, durch heisses Wasser werden sie zersetzt in Zuckersäure, Alkohol und Chlorcalcium.

Die Auflösung von Zuckersäureäther in reinem Aether giebt bei Einwirkung von trockenem Ammoniakgas einen Niederschlag, der hauptsächlich aus Sacharamid besteht $= C_{12}H_{12}O_{12}N_2 = \left.\begin{matrix} C_{12}H_8O_{12} \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$; beim Auswaschen zuerst mit Aether dann mit kaltem Wasser bleibt das Amid rein zurück. Das Sacharamid ist ein weisses amorphes Pulver, welches schwach alkalisch reagirt sich in lauwarmem Wasser unverändert löst, und beim Erkalten unverändert krystallisirt; in heissem Alkohol ist es etwas löslich, in Aether unlöslich. Mit Wasser gekocht verwandelt es sich in zuckersaures Ammoniak; auch durch Alkalien leichter noch durch Säuren wird es zersetzt.

Bei Einwirkung von Jodäthyl und Aether auf das basische Bleisalz mit 6 Atomen Blei entsteht neben etwas Jodblei eine geringe Menge einer in Aether löslichen braunen Masse, welche vielleicht die dem Bleisalz entsprechende Aethylverbindung $6\,C_4H_5O\,.\,C_{12}H_4O_{10}$ neben Zersetzungsproducten enthält (die Analyse entsprach der Formel $C_{32}H_{26}O_{16}$ statt $C_{36}H_{34}O_{16}$).

Saures zuckersaures Aethyloxyd oder Aetherzuckersäure ist noch nicht dargestellt.

Zuckersaures Ammoniumoxyd. 1. Neutrales. Beim Verdunsten der wässerigen Lösung wird dieses Salz als gummöse Masse erhalten, die sich in Wasser leicht löst und neutral reagirt.

2. Saures Salz: $NH_4O\,.\,HO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$. Es entsteht bei fortgesetztem Kochen der mit Ammoniak neutralisirten Lösung. Es bildet farblose kleine harte concentrisch gruppirte Prismen, ist luftbeständig, reagirt sauer, löst sich in 4 Thln. kochendem Wasser und 82 Thln. Wasser von 15° C., es löst sich in heissem Alkohol nicht in kaltem. Bei 110° C. fängt das Salz sich an zu bräunen.

Zuckersaurer Baryt. Neutrales Salz: $2\,BaO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$. Die freie Säure wird durch Barytwasser nicht durch Barytsalze gefällt. Beim Fällen von Kalisalz mit Chlorbarium schlägt sich der zuckersaure Baryt in der Kälte in amorphen Flocken in der Siedehitze als krystallinisches Pulver nieder. Das Salz ist in Wasser kaum löslich, löst sich

aber in Säuren und auch in Zuckersäure. Der saure zuckersaure Baryt bleibt beim Verdampfen seiner Lösung als gummiartige Masse zurück.

Zuckersaures Bleioxyd. 1. Neutrales Salz: $2\,PbO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$. Beim Vermischen siedender Lösungen von saurem zuckersauren Ammoniak und essigsaurem Blei mit Zusatz von etwas Essigsäure bildet sich ein zusammenklebender schwer auszuwaschender Niederschlag. Werden die Lösungen höchstens 80° C. heiss mit einander gemengt, so scheidet sich das Salz als käsiger dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag ab, der bei 80° C. getrocknet ein weisses Pulver ist, das sich bei 100° C. schon theilweise zersetzt.

2. Basisches Salz von Thaulow: $5\,PbO\,.\,C_{12}H_5O_{11}$. Durch Fällen des sauren Kalisalzes mit Bleizuckerlösung und Kochen dargestellt. Es ist ein weisses schweres körniges Pulver, unlöslich in Wasser.

3. Basisches Salz von Heintz: $6\,PbO\,.\,C_{12}H_4O_{10}$. Dieses Salz wird durch Fällen von saurem zuckersauren Ammoniak mit überschüssigem essigsauren Blei und Sieden der Mischung erhalten; bei Anwendung von neutralem Bleisalz muss das Sieden längere Zeit (mehrere Stunden) fortgesetzt werden; war Bleiessig genommen, so bildet sich das Salz schneller (nach $^1/_2$- bis 1stündigem Sieden).

Das Salz ist nach dem Trocknen ein weisses schweres Pulver.

4. Saures Salz. Beim Fällen von Zuckersäure mit salpetersaurem Blei oder mit einer alkoholischen Lösung von Bleizucker in nicht genügender Menge entsteht ein Niederschlag, der nach Erdmann hauptsächlich aus saurem Salz besteht (er enthält etwa 37 Proc. Bleioxyd).

Das zuckersaure Blei bildet mit essigsaurem und salpetersaurem Blei leicht Doppelsalze; beim Fällen der zuckersauren Alkalien mit Bleiacetat oder Bleinitrat enthält daher der Niederschlag auch immer diese Salze beigemengt, die sich durch Waschen nicht vollständig entfernen lassen. Unter Umständen bilden sich bestimmte Doppelsalze.

Zuckersaures Bleioxyd mit Chlorblei: $2\,PbO\,.\,C_{12}H_8O_{14} + 2\,Pb\,Cl$. Wird Chlorbleilösung mit neutralem zuckersauren Kali gefällt und der Niederschlag in kochender stark verdünnter Chlorbleilösung gelöst, so scheidet sich beim Erkalten der heiss filtrirten Flüssigkeit das Doppelsalz in kleinen Krystallblättchen aus, die nach dem Trocknen ein weisses perlmutterglänzendes Pulver bilden, das sich kaum in kaltem und auch nur wenig in kochendem Wasser löst.

Zuckersaures Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd: $2\,PbO\,.\,C_{12}H_8O_{14} + 2\,(PbO\,.\,NO_5)$. Beim Fällen von neutralem zuckersauren Kali mit salpetersaurem Blei enthält der Niederschlag immer auch Nitrat. Wird das neutrale Kalisacharat mit überschüssigem Bleinitrat gekocht, und die Flüssigkeit von den hierbei entstandenen harzartigen Flocken siedend abgegossen, so krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz von obiger Zusammensetzung in feinen weissen sechsseitigen Blättchen, sie lösen sich kaum in Wasser und verpuffen beim Erhitzen.

Zuckersaures Eisenoxyd, neutrales, ist ein lösliches Salz, das sich leicht unter Bildung von unlöslichem basischen Salz zersetzt; es bildet mit Alkalien lösliche Doppelsalze, welche durch überschüssiges Alkali nicht zersetzt werden.

Zuckersaures Eisenoxydul bildet sich beim Lösen von Eisen

in wässeriger Zuckersäure unter Wasserstoffentwickelung; es ist ein amorphes Salz.

Zuckersaures Kadmiumoxyd: $2\,CdO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$. Beim Fällen von Kadmiumsulfat mit neutralem zuckersauren Kali bilden sich weisse Flocken, die beim Kochen der Flüssigkeit weich werden und zusammenbacken, beim Erkalten aber erhärten. Werden die Lösungen der beiden Salze siedend mit einander gemischt, und das Gemenge dann gekocht, so scheidet sich das neutrale Salz als ein schweres weisses aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehendes Pulver ab, welches sich leicht auswaschen lässt. Das Salz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser nur wenig löslich.

Zuckersaures Kali. 1. Neutrales Salz: $2\,KO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$. Die mit kohlensaurem Kali neutralisirte Säure giebt zur Syrupsconsistenz verdampft beim Stehen das neutrale Salz als weisse Krystallrinde, welche nur in feuchter Luft zerfliesst, und leicht in Wasser löslich ist.

2. Saures Salz: $KO\,.\,HO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$. Das Salz wird aus der rohen Zuckersäure dargestellt (s. S. 1186), oder durch Sättigen von Zuckersäure zur Hälfte mit kohlensaurem Kali; es krystallisirt aus nicht zu concentrirten Lösungen erst nach einigen Tagen in zu lockeren Rinden vereinigten Krystallnadeln; aus nicht zu verdünnten Lösungen des neutralen Salzes scheidet es sich auf Zusatz von Säure oft als Krystallbrei ab. Das Salz bildet weisse säulenförmige nach Schabus rhombische Krystalle, die sich bei 7° C. in 89 Thln., leicht in siedendem Wasser lösen. Es schmeckt und reagirt sauer, wird beim Erhitzen zersetzt.

Zuckersaures Kali-Ammoniumoxyd wird durch Neutralisiren des sauren Kalisalzes mit Ammoniak und Abdampfen als gummiartige Masse erhalten.

Zuckersaurer Kalk, $2\,CaO\,.\,C_{12}H_8O_{14}$, wird durch Fällen der Säure mit Kalkwasser oder des neutralen Kalisalzes mit Chlorcalcium in der Kälte in Flocken, in der Siedehitze in mikroskopischen rhombischen Säulen erhalten. Das Salz besonders das krystallisirte ist selbst in kochendem Wasser fast unlöslich, es löst sich in überschüssigem Chlorcalcium wie in neutralem zuckersauren Alkali. Der zuckersaure Kalk löst sich wie weinsaurer Kalk in überschüssiger kalter Kalilauge, diese alkalische Lösung trübt sich beim Erhitzen.

Zuckersaures Kupferoxyd. Zuckersaures Alkali fällt Kupfervitriol nicht; beim Lösen von Kupferoxydhydrat in Zuckersäure bildet sich eine grüne Lösung, bei Zusatz von mehr Base ein amorphes hellgrünes in Wasser wenig lösliches Salz, das sich aber bei fortgesetztem Waschen mit Wasser löst; die Lösung giebt dann beim Abdampfen eine amorphe Masse.

Wird saures Kalisacharat mit Kupferoxydhydrat behandelt, so bildet sich eine grüne Lösung und ein grüner Niederschlag, der sich auch in viel Wasser löst, und dann beim Abdampfen eine amorphe Masse giebt.

Zuckersaure Magnesia. $2\,MgO\,.\,C_{12}H_8O_{14} + 6\,HO$ (bei 100°C. getrocknet). Das Salz bildet sich beim Kochen der Säure oder des sauren Kalisalzes mit etwas Magnesia, so dass die Flüssigkeit noch sauer bleibt. Es scheidet sich als weisses Krystallmehl ab, das sich schwer in kaltem etwas leichter in heissem Wasser löst. Längere Zeit bei 130°C. getrocknet verliert es sein Krystallwasser, erhitzt sich dann aber beim Zusammenbringen mit Wasser.

Zuckersaures Natron. Das neutrale Salz giebt beim Abdampfen der Lösung im Wasserbade ein leicht zerfliessliches Gummi; bei langsamem Verdunsten der Lösung bildet sich ein Syrup, in welchem einige kleine Krystalle sich zeigen.

Auch das saure Salz ist leicht löslich und nicht krystallisirbar.

Zuckersaures Natron-Kali. Die durch Sättigen des sauren Kalisalzes mit kohlensaurem Natron erhaltene Lösung giebt beim Verdampfen im Wasserbade ein an der Luft feucht werdendes Gummi, beim langsamen Verdunsten einen Syrup mit einigen kleinen Krystallen.

Zuckersaures Quecksilberoxyd ist ein weisses in Wasser kaum lösliches Salz.

Zuckersaures Silberoxyd: $2 AgO . C_{12}H_8O_{14}$. Die freie Zuckersäure fällt das salpetersaure Silber nicht. Das neutrale Kalisalz fällt salpetersaures Silber in nicht zu verdünnten Lösungen in weissen käsigen Flocken, die beim Kochen ein weisses schweres krystallinisches Pulver geben; dieses löst sich wenig in kaltem etwas mehr in heissem Wasser, leicht in Ammoniak; aus der ammoniakalischen Lösung scheidet sich in der Kälte langsam beim Erhitzen rasch ein Silberspiegel ab.

Zuckersaurer Strontian, $2 SrO . C_{12}H_8O_{14} + 3 HO$, wird wie das Barytsalz erhalten, ist in Wasser kaum löslich.

Das saure Strontiansalz ist löslich und krystallisirt in Säulen.

Zuckersaures Wismuthoxyd: $2 Bi_2O_3 . C_{12}H_8O_{14}$. Das neutrale Kalisalz fällt eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Wismuth in weissen Flocken, die durch Kochen mit Wasser nicht krystallinisch werden, in kaltem oder heissem Wasser unlöslich, in Säuren schwierig löslich sind.

Zuckersaures Zinkoxyd: $2 ZnO . C_{12}H_8O_{14} + HO$. Zink löst sich in wässeriger Zuckersäure, und die Lösung giebt beim Abdampfen Krystalle des neutralen Salzes mit 1 Aeq. Wasser. Der durch Fällen von Zinkvitriol mit neutralem zuckersauren Kali erhaltene Niederschlag giebt in viel kochendem Wasser gelöst beim Erkalten Krystalle von $2 ZnO . C_{12}H_8O_{14} + 2 HO$. Das Zinksalz ist in kaltem Wasser fast unlöslich, auch in siedendem Wasser sehr wenig löslich; es löst sich in wässeriger Zuckersäure. *Fe.*

Zuckerschwefelsäure s. **Traubenzuckerschwefelsäure** Bd. VIII, S. 1012.

Zuckerstein ist der Saccharit und körniger Albit genannt.

Zuckerstoff. Man nahm früher an, dass alle Zuckerarten einen gemeinschaftlichen Bestandtheil den eigentlichen „Zuckerstoff" enthielten.

Zuckertinctur heisst wohl die braune Lösung von Caramel in Wasser oder Branntwein, welche zum Färben von Speisen u. dgl. benutzt wird.

Zündmaschine s. **Wasserstofffeuerzeuge** S. 584.

Zündrequisiten. Unter diesem Namen versteht man die verschiedenen Gegenstände, deren man sich bedient, um Feuer zu machen, z. B. Schwefelhölzer mit Zündmasse versehen, ebenso vorgerichtete Wachsfaden oder Glimmhölzer, Glimmschwamm u. s. w.

In früherer Zeit bediente man sich fast nur des Feuerschwammes oder Zunders, den man durch Funken, welche beim Anschlagen des Stahles an Feuerstein entstehen, entzündete. Um flammendes Feuer zu erhalten, entzündete man Schwefel an dem glimmenden Zunder. Statt des Feuerschwammes bediente man sich nicht selten der verkohlten Leinwand, die man auch Zunder nennt. Wenn man Leinwand entzündet, brennen lässt bis sie keine Flamme mehr giebt, und dann schnell durch Bedecken mit einem flachen kalten Bleche das Glimmen erlöschen macht, so entsteht eine so leicht entzündliche Kohle, welche durch auffallende Stahlfunken Feuer fängt. Der Feuerschwamm wird aus *Boletus ignarius* (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 261) bereitet, indem man den Schwamm von den holzigen Theilen befreit, in Lappen schneidet, diese 3 bis 6 Wochen in Pottaschenlauge einweicht, welche 4 Proc. des Schwammes an Alkali enthält, ihn dann ausdrückt, stark klopft, trocknet und durch Reiben die erforderliche Weichheit ertheilt. Gewöhnlich lässt man den Schwamm etwa 1 Proc. Salpeter in Wasser gelöst aufsaugen, bisweilen statt dessen Bleizuckerlösung. Durch Blauholz- oder Galläpfelabsud mit Eisenvitriol oder durch Erlenrindenbrühe und Eisenfeilspäne, worin man den Schwamm liegen lässt, färbt man denselben schwarz. Bisweilen geschieht dies auch durch Einreiben mit Schiesspulverstaub. Durch Bleichen mit Chlor stellt man weissen Feuerschwamm her. Die Abfälle des Schwammes werden zerstampft und mittelst Papierformen geschöpft in dünne Pappen geformt. Dieselben sind dichter als der gute Feuerschwamm, durch Tränken mit chromsaurem Kali werden sie jedoch genügend entzündlich, namentlich um zur Anfertigung von Reibzündschwamm (s. u.) brauchbar zu sein. Diese geformten Abfälle nennt man Blätter- oder Bogen- oder Papierschwamm.

Das pneumatische Feuerzeug, eine etwa 6 Zoll lange messingne an einem Ende geschlossene Röhre, in welche man etwas Feuerschwamm wirft, dann einen dicht schliessenden Kolben einsetzt, diesen durch einen kräftigen Schlag auf seinen Stiel niedertreibt, wodurch die Luft comprimirt und so viel Wärme frei wird, dass der Schwamm sich entzünden kann, ist wegen Unbequemlichkeit und häufigem Missglücken des Experimentes nie eigentlich in praktischen Gebrauch gelangt. Wichtig ist, dass man den Kolben bald wieder aus der Röhre zieht, und hineinbläst, damit der entzündete Schwamm nicht aus Mangel an Luft wieder verlöscht. Ueber die elektrischen oder mit Platinschwamm versehenen Zündmaschinen s. Art. Wasserstofffeuerzeuge Bd. IX, S. 584.

Später hat man sich häufig der Phosphorfeuerzeuge bedient. Zu ihrer Anfertigung gab es vielerlei Vorschriften; es mag eine genügen, da man wohl nie mehr in den Fall kommen wird, dieselben zu benutzen. In ein kleines Glas bringt man 1 Gew.-Thl. gebrannte Magnesia, wirft darauf doppelt so viel gut abgetrockneten Phosphor in kleinen Stücken, erwärmt das Glas mit lose aufgesetztem Stöpsel langsam bis zum Schmelzen des Phosphors und bewirkt durch Umrühren mit einem Eisendraht eine völlige Vertheilung. Wenn man durch Hineinstossen mit einem Schwefelhölzchen eine kleine Menge des Gemisches an dem Schwefel befestigt und beim Herausziehen an die Luft bringt, so entzündet sich dieselbe sofort und überträgt die Flamme auf den Schwefel und das Holz.

Die Entzündlichkeit eines Gemenges von chlorsaurem Kali mit

organischen Substanzen z. B. mit Rohrzucker oder mit Schwefel bei der Berührung mit concentrirter Schwefelsäure wurde später zur Anfertigung der sogenannten Tauch- oder Stippzündhölzchen ausgebeutet. Man giebt an, dass dieses Präparat schon 1812 zu Wien verkauft worden sei, der erste Verfertiger ist unbekannt.

Man bildete aus fein zerriebenem chlorsauren Kali mit Schwefel, Colophonium oder Zucker, Gummi oder Leim und der Färbung halber Zinnober unter Zusatz von Wasser einen dünnen Teig, in diesen tauchte man die Spitze von Hölzchen, die einige Linien hoch mit Schwefel überzogen waren oder von kurzen Enden Wachsfäden und liess denselben trocknen. Um die Schwefelsäure in nicht zu grosser Menge mit der Zündmasse in Berührung zu bringen, und namentlich um ein zu tiefes Eintauchen in dieselbe zu verhindern, pflegte man in ein Gläschen etwas Asbest einzustampfen und diesen mit rauchender Schwefelsäure zu befeuchten. Wenn man dann mit dem ein Köpfchen von Zündmasse tragenden Schwefelhölzchen hineinstiess, wurde eben nur dies Köpfchen von Schwefelsäure befeuchtet und entflammte sich. Drei Uebelstände blieben an diesen Zündapparaten zu verbessern. Der eine bestand darin, dass man ausser den Zündhölzchen einen Schwefelsäurebehälter zur Hand haben musste, der zweite war, dass diese Schwefelsäure begierig Wasser anzog, sich dadurch verdünnte und zuletzt die Entzündung der Zündmasse nicht mehr bewirkte; endlich darin dass bei der Heftigkeit der Entzündung sowohl Tröpfchen von Schwefelsäure wie Zündmasse umhergeschleudert wurden und mancherlei Schaden für die Umgebung brachten.

Den Uebelstand, dass man zweierlei Gegenstände bedurfte, um Feuer zu erzeugen, suchte Jones zu beseitigen, indem er aus $2^1/_2$ Zoll langen Papierstreifen Röllchen anfertigte, welche in der Mitte etwas von obiger Zündmasse enthalten. In diese war ein mit Schwefelsäure gefüllter oben und unten zugeschmolzener Glasfaden von geringem Durchmesser und höchstens $^1/_2$ Zoll Länge gesteckt. Wenn durch Schlag oder Druck der Glasfaden zerbrochen wurde, befeuchtete die ausfliessende Schwefelsäure die Zündmasse und diese entflammte das Papier, welches man mit Oel, Wachs u. s. w. getränkt hatte. Auch Wachsfäden präparirte man in ähnlicher Weise. War das Papier mit Salpeterlösung getränkt, so entflammte es sich nicht, sondern glimmte nur. Ueberstreichen mit Benzoëtinctur schützt die Zündmasse gegen Feuchtigkeit und erzeugt beim Verbrennen einen für angenehm gehaltenen Geruch. Diese Zündapparate führten den Namen „*Prometheans*“. Bald darauf gelangten die sogenannten „*Congreves*“ in den Handel. Bei ihnen wurde die Eigenschaft des chlorsauren Kalis verwerthet, wenn es mit Schwefelantimon gemischt und an rauhen Körpern gerieben wird sich zu entzünden. 1 Thl. fein gepulvertes rohes Spiessglanzerz wird mit Leimwasser angerieben und 3 Thle. feines Pulver von chlorsaurem Kali zugemengt. Diese Masse streicht man auf Schwefelhölzer einige Linien hoch. Um die Entzündung zu bewirken, fasst man dieselben zwischen einem Streifen Glaspapier und zieht sie während man dieses zusammendrückt durch. Seit dem Jahre 1833 ersetzte man, wer zuerst die Idee dazu gehabt hat, ist nicht ermittelt, das Schwefelantimon durch Phosphor; diese Streichhölzer führten in England den Namen „*Lucifer-matches*“. Sie entzünden sich leicht, sowie man dieselben an einem rauhen Körper reibt, hatten aber

den Uebelstand, dass die Entzündung von einer kleinen Explosion begleitet war, die oft brennende Theilchen umherwarf und dadurch Schaden veranlasste. Trevani scheint zuerst 1835 einen Theil des chlorsauren Kalis durch Mennige und Braunstein ersetzt und dadurch die Heftigkeit der Explosion vermindert zu haben, 1837 gelang es Preshel aus braunem Bleihyperoxyd, fein vertheiltem Phosphor und Gummi eine sich leicht beim Reiben entzündende und ruhig brennende Zündmasse herzustellen. Böttger [1]) veröffentlichte folgende Vorschriften: 9 Thle. Phosphor, 14 Thle. Salpeter, 16 Thle. Braunstein und 16 Thle. arabischen Gummi oder 4 Thle. Phosphor, 10 Thle. Salpeter, 5 Thle. Mennige, 2 Thle. Smalte und 6 Thle. Tischlerleim. Letztere Masse ist billiger, kann aber nur erwärmt gemengt und verarbeitet werden.

Winterfeld [2]) verwendet 7 Thle. Phosphor, 8 Thle. Salpeter, 8 Thle. Mennige, 16 Thle. Gummi und 16 Thle. Wasser und empfiehlt die fertigen Zündholzköpfchen mit einem Lack zu überziehen, den man erhält, wenn Colophon bis zur Sättigung in Alkohol von 80° Tr. gelöst wird. Kautzler [3]) nimmt statt Gummi eine Lösung von Colophonium in Terpenthinöl und vermengt damit Phosphor und Mennige nass gemischt. Ob diese Vorschrift brauchbar, ist nicht bekannt.

Um die Oxydation zu befördern, hat sich Bleisuperoxyd als der geeignetste Zusatz in der Praxis erwiesen, obwohl der billigere Braunstein fast dreimal soviel Sauerstoff wie das Bleisuperoxyd enthält [4]). Man hat zwei Vorschriften zur billigen Darstellung von Bleisuperoxyd für diesen Zweck. Entweder man übergiesst gute Mennige mit circa $^1/_4$ ihres Gewichtes an Salpetersäure [5]) von 40° B. und arbeitet sie damit durch. Es darf nur soviel Salpetersäure genommen werden, dass sie von dem Oxyd völlig gebunden wird und eine salbenartige Masse entsteht, die ohne weiteres der Zündmasse einverleibt werden kann. Wagner glaubt salpetersaures Bleioxyd als Oxydationsmittel tadeln zu müssen, weil es Gelegenheit zur Bildung von unwirksamem Phosphorblei gebe, während der Anfertigung und Aufbewahrung. Er empfiehlt salpetersauren Baryt statt dessen. Oder man zerreibt reines Bleiweiss mit Wasser zu einem Brei und kocht es mit einer klaren Lösung von $1^1/_4$ Thl. starkem Chlorkalk in 15 Thln. Wasser [6]). Ob man genug Chlorkalk angewandt habe, was bei dessen oft schnell sich ändernder Zusammensetzung leicht zweifelhaft sein kann, prüft man durch Uebergiessen einer Probe des Bleisuperoxydes mit verdünnter Salpetersäure. Sollte sich noch Kohlensäure entwickeln, so muss mit mehr Chlorkalk gekocht werden. Das Superoxyd wäscht man mit viel Wasser völlig aus. Glätte oder Mennige mit Chlorkalk in Superoxyd zu verwandeln, ist nicht zu rathen, weil der Process langsamer vor sich geht und kein so feines und wirksames Präparat erhalten wird.

Auch ohne allen Zusatz oxydirender Substanzen lassen sich Phosphorzündhölzer darstellen, 3 Thle. Phosphor, 6 Thle. Leim, 1 Thl. Sand, 10 Thle. Wasser [7]) oder nach Payen [8]) 5 Thle. Phosphor, 4 Thle. feiner Sand, 1 Thl. rother Ocker, $^1/_5$ Zinnober mit 5 Thln. Gummi in

1) Dingler's polyt. Journ. Bd. XC, S. 414. — 2) Ebendas. Bd. LXXXIII, S. 75 u. 248 u. Bd. XCVI, S. 281. — 3) Ebendas. Bd. CXXVII, S. 281. — 4) Wagner, Dingler's polyt. Journ. Bd. XCI, S. 452. — 5) Prechtl, Techn. Encycl. Suppl. Bd. III, S. 64, auch Payen, Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 152. — 6) Puscher, Dingler's polyt. Journ. Bd. XCL, S. 54. — 7) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXVI, S. 79. — 8) Ebendas. Bd. CXXI, S. 149.

6 Thln. Wasser oder 4 Thle. Leim in 9 Thln. Wasser gelöst zur Masse angerieben, sind erprobte Vorschriften, die jedoch nur auf Schwefelhölzchen aber nicht auf mit Stearin oder Wachs getränkten oder Wachslichten angewandt werden können. 3 Thle. Phosphor, 2 Thle. Bleisuperoxyd, 2 Thle. Sand, $^1/_2$ Thl. Terpentin in 3 Thln. Wasser aufgeweicht oder statt des Superoxydes 2 Thle. Mennige mit $^1/_2$ Thl. concentrirter Salpetersäure angerührt, geben eine auf mit Stearin getränkte Hölzchen anwendbare Masse.

Um den Phosphor möglichst fein zu vertheilen, wird die Leim- oder Gummilösung auf etwa 60° C. erhitzt, der Phosphor nach und nach eingetragen und entweder durch Rühren mit einem Wischer aus Rosshaaren oder indem man die Lösung in einem mit einer Armwelle versehenen verschlossenen Fass [1]) tüchtig durchpeitscht, emulsionartig damit verbunden. Es ist selbstverständlich; dass bis zum Erkalten der Lösung unter 40° C. gerührt werden muss. Nach Puscher [2]) ist es viel vortheilhafter Halbschwefel-Phosphor zu bereiten, der bei 0° noch flüssig bleibt, 4 Thle. Phosphor sollen in einer Porcellanschale mit 30° C. warmem Wasser übergossen und 1 Thl. gröblich gepulverter Schwefel darauf geworfen werden. Nach kurzer Zeit hat die Vereinigung stattgefunden, es ist eine schwere ölartige Flüssigkeit entstanden, von der man das Wasser abgiesst, statt dessen die Gummilösung darauf giebt und durch Reiben damit emulsionartig mischt. Bei so feiner Vertheilung sollen $3^1/_2$ Proc. Phosphor in der Zündmasse zur Herstellung sicher zündender Hölzchen genügen. Wagner lässt Phosphor in Schwefelkohlenstoff gelöst der Masse zusetzen. Er verwendet dann 8 Thle. Phosphor, 21 Thle. Leim, 24 Thle. Bleisuperoxyd, 24 Thle. Salpeter zur Masse. Die Unbequemlichkeiten, welche durch die Verdampfung des Schwefelkohlenstoffs herbeigeführt werden müssen, werden wohl die Benutzung dieses Vorschlages verhindern.

Wenn die Köpfchen der Schwefelhölzchen ein glänzendes metallisches Aussehen zeigen sollen, so taucht man dieselben vor dem Trocknen in eine verdünnte Bleizuckerlösung und leitet nachher in die Trockenstube Schwefelwasserstoff [3]).

Die mechanische Anfertigung der Zündrequisiten besteht im Allgemeinen in Folgendem. Die Hölzchen werden fast nirgends mehr wie früher durch Spalten hergestellt, was zeitraubender ist und ungleiche schlecht geformte Hölzchen liefert, sondern durch mit der Hand oder durch Maschinen geführte Hobel [4]) oder durch eine Art von Zieheisen [5]), welches jedoch unvollkommnere Stäbchen liefert als die Hobel. Das geeignetste Holz ist Birkenholz, es wird aber viel Tannenholz zu dem Zweck verarbeitet. Nach dem Oesterreichschen Ausstellungskatalog werden jährlich dort allein 15000 Klafter verbraucht, woraus 150000 Ctr. Zündhölzer erzeugt wurden. Die Ausfuhr erreichte 1860 die Werthhöhe von 2647000 Gulden. Das Holz wird vor dem Hobeln scharf getrocknet. Die gleich langen Stäbchen werden auf dünne Brettchen von 1 Fuss Länge und 3 Zoll Breite gelegt, welche auf der Oberseite quer mit Rinnen versehen sind, der Art, dass in jede Rinne sich ein Hölzchen legt. Ist ein Brettchen so beschickt, wird ein zweites darauf gelegt,

1) Ebendas. Bd. CXXI, S. 396. — 2) Ebendas. Bd. CLVI, S. 214. — 3) Dingl. polyt. Journ. Bd. CLVI, S. 399. — 4) Bayrisches Kunst- und Gewerbeblatt 1855, S. 74. — 5) Dingler's polyt. Journ. Bd. XC, S. 475.

wieder mit Hölzchen versehen u. s. f. Die Hölzchen stehen sämmtlich gleichweit vor. Ein Paar durch die Brettchen gesteckte Eisenstäbchen gestatten diese fest gegen einander zu drücken. Der ganze Satz von 25 Brettchen bildet auf diese Weise einen Block wie eine Bürste anzusehen, worin die Hölzchen die Borsten vorstellen. Walch in Paris hat eine Maschine erfunden, um in 10 Stunden 5 bis 600000 Hölzchen durch einen Knaben so zu ordnen und einzuspannen.

In einer flachen Pfanne wird der Schwefel geschmolzen über sehr gelindem Feuer und durch zeitweiliges Nachlegen einer Stange Schwefel die geschmolzene Masse gegen stärkere Erhitzung geschützt. Um Zündhölzchen zu bereiten, welche keinen Schwefel haben, und beim Anzünden nicht den unangenehmen Geruch nach schwefliger Säure verbreiten, stellt man den oben beschriebenen bürstenähnlichen Satz von Hölzchen auf eine stark erhitzte eiserne Platte, wodurch sie bis zur beginnenden Bräunung erwärmt werden, dann taucht man sie sofort in Stearinsäure, welche in einer flachen Pfanne recht heiss erhalten wird. Die auf eine oder die andere Weise an der einen Spitze präparirten Hölzchen taucht man nun mit der äussersten Spitze in die auf einer Platte ausgebreitete Zündmasse. Ist das Bindemittel in derselben Leim, so muss dieselbe durch ein untergesetztes Wasserbad auf mindestens 30° C. erhalten werden, bei Gummimasse ist dies nicht erforderlich. Sie werden dann in die Trockenstube gebracht, in welcher reichliche Zuleitung von bis auf 30° C. höchstens erwärmter Luft das Trocknen am raschesten fördert ohne Gefahr vor Entzündung zu verursachen. Die Leimmasse trocknet schon in 2 Stunden, die Gummimasse erst in 24 Stunden. Häufig taucht man dann die besseren Sorten noch in eine alkoholische Colophoniumlösung, um sie dadurch vor dem Einfluss der feuchten Luft während der Aufbewahrung zu schützen. Die vielfach verschiedenen Verpackungsarten sind bekannt. Zu den Wachslichtchen nimmt man gewöhnlich einen Docht von 5 Faden, den man durch ein geschmolzenes Gemisch von 2 Thln. Stearinsäure und 1 Thl. Wachs zieht, durch ein Zieheisen passiren lässt, um ihn zu glätten, dann auf einer eigenen Maschine in gleich lange Stückchen schneidet. Die Glimmhölzchen stellt man dar, indem man dünne, etwa $^1/_2$ Centim. breite Holzstreifchen mit Salpeter oder salpetersauren Blei[1]) tränkt und an einem Ende mit etwas Phosphormasse versieht. Auch Pappe oder Schwamm auf gleiche Weise behandelt liefert solche Streifen, die ohne Flamme brennen und durch Wind nicht erlöschen. Man fertigt auch kleine erbsengrosse Kügelchen aus Kohlenpulver mit etwas Salpeter, Gummi, Benzoë versetzt, steckt spitze Hölzchen in die feuchte Masse und bringt etwas Zündmasse darauf an. Sie brennen, nachdem letztere durch Reibung entzündet worden, ähnlich wie Räucherkerzen nur rascher wegen stärkerem Salpetergehalt. Die angebrachten Holzspitzen dienen, um dieselben in Cigarren, welche man damit anzünden will, zu befestigen.

Die Gefahr, welche für die Gesundheit[2]) der Arbeiter durch Einathmen der Phosphordämpfe entsteht, der Missbrauch, welcher mit der phosphorhaltigen Zündmasse als Vergiftungsmittel nicht selten versucht wird, haben zu verschiedenen Vorschlägen der Abänderung geführt[3]).

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXIX, S. 400 u. Bd. CXXXVIII, S. 154. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. C, S. 60; Bd. CII, S. 313; Bd. CXXI, S. 39; Bd. CXXXII, S. 398. — [3]) Würtemb. Gewerbebl. 1857, Nr. 48; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVI, — S. 399.

Nach der Entdeckung der rothen Modification des Phosphors (Bd. VI, S. 258) glaubte man hierin das Mittel zu finden alle Mängel der Phosphorzündhölzer zu beseitigen. Man versah Schwefelhölzchen mit einer Schwefelmetall und chlorsaures Kali enthaltenden Zündmasse, die jedoch so zusammengesetzt war, dass dieselbe sich nur sehr schwer durch Reiben auf rauhen Flächen entzünden lässt und gab als Streichfläche ein Papier dazu, welches mit einer aus rothem Phosphor, Sand und Metalloxyden zusammengesetzten mit Leimwasser befestigten Masse [1]) überzogen war. Die besonders mitzuführende Streichfläche, die sich an der Stelle, wo einmal gestrichen wurde, abgenutzt zeigt, wird die allgemeine Verbreitung dieser sogenannten Antiphosphor-Zündhölzer verhindern. Von Bombes [2]) wurden die sogenannten Zwitterzündhölzer (*alumettes androgynes*) erfunden. An dem einen Ende ist eine chlorsaures Kali enthaltende Masse, auf dem anderen eine mit rothem Phosphor gemengte aufgestrichen; beim Gebrauch zerbricht man das Hölzchen und reibt die beiden präparirten Spitzen gegen einander. Kinder werden auf diese Weise freilich nicht leicht Feuer erzeugen können, Erwachsene aber sicher auch nicht leicht und bequem. Albrigth und Canouille [3]) liessen sich Zündmassen aus chlorsaurem Kali und rothem Phosphor bestehend, zum Theil mit Glaspulver gemengt patentiren, sie haben der Erwartung nicht entsprechen können, da der rothe Phosphor sich zu schwer entzündet und die grosse Menge chlorsauren Kalis explosionsartige Entzündung bedingt. Hochstätter [4]) hat später eine Zündmasse patentirt erhalten, welche chlorsaures Kali, rothes Schwefelantimon (Goldschwefel) als wesentlichste Bestandtheile enthält; nach Wiederhold [5]) müssen die Verhältnisse der Bestandtheile folgende sein: 14 Thle. chlorsaures Kali, 4 Thle. chromsaures Kali, $4\frac{1}{2}$ Thle. Bleisuperoxyd, 12 Thle. Kermes, 6 Thle. Bimsstein, 4 Thle. Gummi. Abweichend in den Mengenverhältnissen sind die Canouille patentirten von Vaudaux und Paignou [6]) angegebenen Massen, sie enthalten noch Blutlaugensalz oder Cyanblei. Wiederhold [7]) zeigt, dass diese Zündmassen sehr viel zu wünschen übrig lassen, dass aber einer Masse, welche neben Schwefelantimon und chlorsaurem Kali unterschwefligsaures Bleioxyd und etwas Pulverkohle enthält in keiner Beziehung eine geringere Leistung als den phosphorhaltigen Massen nachgewiesen werden kann, und dass diese daher bestimmt scheinen die giftigen Phosphormassen zu verdrängen. Er giebt folgende Vorschrift: 10 Thle. chlorsaures Kali, 8 Thle. graues Schwefelantimon, 5 Thle. unterschwefligsaures Bleioxyd, 2 Thle. Pulverkohle, 2 Thle. Gummi. Wiederhold hat Nitromannit und pikrinsaures Kali als explosive Körper zur Herstellung phosphorfreier Zündhölzer versucht, ohne jedoch eine geeignete Vorschrift aufzufinden. Wagner [8]) hat Zucker, Weinsäure, Gerbsäure, welche man mit Bleisuperoxyd vermischen soll, vorgeschlagen. Es scheint nicht als ob damit brauchbare Resultate erhalten worden seien. Die Bemühungen, den Phosphor für die Zündrequisiten entbehrlich zu machen,

[1]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLI, S. 450; Bd. CXLII, S. 396. — [2]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 148. — [3]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLV, S. 388. — [4]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLVIII, S. 79. — [5]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 221 u. 269; Bd. CLXIII, S. 203 u. 297. [6]) Payen, Précis de chim. ind. [4.] T. II, p. 737 u. Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 148. — [7]) Dingler's polyt. Journ. Bd. CLXI, S. 284. — [8]) Jahresb. d. chem. Technol. 1856, S. 465.

verdienen die grösste Beachtung, nicht allein wegen der zu unwillkürlichen wie boshaften Vergiftungen führenden Eigenschaften desselben und wegen der nachtheiligen Einflüsse auf die Gesundheit der Arbeiter sondern auch wegen des für die Landwirthschaft höchst bedauerlichen Knochenverbrauches zur Phosphorfabrikation. *V.*

Zundererz wurden eigenthümliche verworren fasrige filz- und zunderähnliche Massen von Andreasberg, Clausthal und Wolfsberg am Harz genannt, welche aus fasrigen Krystalloïden und dünnen Häutchen zusammengesetzt, röthlichschwarz bis bleigrau, undurchsichtig und schimmernd sind und leicht zerrieben werden können. Man hielt sie verwandt dem *Pyrantimonit*, doch zeigen die Analyse des lichten von Clausthal nach du Menil[1]), welche 33,10 Antimon, 41,20 Blei, 4,67 Silber, 10,70 Eisen, 19,85 Schwefel ergab, und die des dunklen von der Grube Katharina Neufang zu Andreasberg nach Bornträger[2]), welche 16,88 Antimon, 12,60 Arsen, 43,06 Blei, 2,56 Silber, 4,52 Eisen, 19,57 Schwefel ergab, dass diese Massen Gemenge bilden. *K.*

Zumin, syn. für **Hefe oder Ferment**.

Zuminsäure oder Zymische Säure wird die als Nancysäure von Braconnot bezeichnete durch Gährung von stärkmehlhaltenden Substanzen erhaltene Säure genannt (von ζύμη Hefe, weil durch Gährung entstanden), nach Späteren unreine Milchsäure (s. Nancysäure Bd. V, S. 428).

Zurlerit, syn. **Zurlit**.

Zurlit wurde ein in rechtwinklig vierseitigen prismatischen Krystallen am Vesuv vorkommendes Mineral von Remondini[3]) genannt, welches vielleicht zum Vesuvian gehört, auch zum Humboldtilith gerechnet wird. *K.*

Zusammenhangskraft, syn. **Cohäsion** (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 148).

Zuschlag heisst in der Technik ein Zusatz fester Körper; so dient als „Zuschlag" zum Mörtel der Sand, als Zuschlag beim Verhütten der Eisenerze dient Kalk oder kieselige Substanzen (s. unter Eisen, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1013), als Zuschlag beim Einschmelzen können verschieden andere Substanzen und gewöhnliche Flussmittel, weisser oder schwarzer Fluss, Borax, Potasche, Salpeter u. dergl. dienen.

Zwetschen. So werden die länglichen Früchte von *Prunus domestica* L. hauptsächlich genannt, während die runden Früchte oft als Pflaumen unterschieden werden.

Die Früchte enthalten nach Tod[4]) etwa 93 Gewichtstheile Fleisch (29,3 Proc. Trockensubstanz und 60,7 Wasser) auf 7 Gewichtstheile Kerne (59,1 Trockensubstanz und 30,9 Proc. Wasser). 100 Thle. frisches Zwetschenfleisch enthielt 0,407 Thle. Asche; 100 Thle. frische Kerne 0,380 Thle. Asche (s. d. Tabelle unter II und III). Nach

1) Schweigg. Journ. 1821, S. 457. — 2) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXVI, S. 40. — 3) Institutions géologiques par Breislak T. III, p. 210. — 4) Annal. d. Pharm. [2.] Bd. LXXVIII, S. 136. —

Payen[1]) enthielt 100 Thle. frisches Zwetschenfleisch 13,0 Trockensubstanz und 87,0 Wasser. 100 Thle. trockenes Fleisch enthalten nach ihm 5,2 Proc. Asche und 6,0 Proc. Stickstoff.

Nach Chodnew enthalten die unreifen Zwetschen Aepfelsäure. Faisst[2]) fand in drei Sorten getrockneter Zwetschen:

Wasser	32,2	27,9	27,9
Zucker	48,1	56,3	47,6
Säure	2,5	3,0	3,9

Ausführlicher sind die frischen Früchte in Fresenius' Laboratorium[3]) untersucht. 1. Pflaumen schwarzblau 1854 (Analysirt von Remy), 2. dunkelschwarzrothe 1855 (Analysirt von Vigelius), 3. gewöhnliche Zwetschen 1858 (Vigelius), 4. italienische Zwetschen 1855 (Vigelius). 100 Thle. enthalten

		1.	2.	3.	4.
Lösliche Bestandtheile	Wasser	88,7	85,2	81,9	81,3
	Fruchtzucker	2,0	2,3	5,8	6,7
	Freie Säure (Aepfelsäure)	1,3	1,3	0,9	0,8
	Eiweisssubstanzen	0,5	0,4	0,8	0,8
	Pektin Gummi u. s. w.	2,3	8,8	3,6	4,1
	Asche	0,49	0,55	0,73	0,59
Unlösliche Bestandtheile	Kerne	4,2	3,3	3,5	3,1
	Schale und Cellulose	0,5	1,0	2,0	0,9
	Pektose			0,6	1,5
	Asche	0,04	0,06	0,09	0,07

Richardson fand in der frischen ganzen Frucht 0,4 Proc. Asche (I); Tod untersuchte die Asche des frischen Fleisches (II) und der frischen Kerne (III).

	I	II	III
Kali	59,2	42,5	7,9
Natron	0,5	—	—
Kalk	10,0	18,2	39,5
Magnesia	5,5	2,4	10,5
Schwefelsäure	3,8	18,4	5,5
Kieselsäure	2,3	0,5	9,5
Phosphorsäure	12,3	14,2	20,0
Phosphorsaures Eisenoxyd	6,0	—	—
Thonerde und Mangan	—	1,0	—
Thonerde und Eisen	—	—	3,9
Chlorkalium	—	—	3,2

Die Zwetschenkerne enthalten Amygdalin (Winckler[4]), und neben anderen Bestandtheilen ein fettes Oel gelbbraun von 0,912 specif. Gewicht und 15° C., es gesteht bei etwa — 90° C., schmeckt und riecht angenehm (Schübler). *Fe.*

Zwetschenbranntwein s. unter Branntwein 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 337; und Spiritusfabrikation Bd. VIII, S. 121.

Zwiebeln. Die Knollen von *Allium Cepa* geben beim Auspressen einen farblosen sich an der Luft schnell rosenroth färbenden

1) Journ. de phys. [3.] T. XVI, p. 279. — 2) Pharm. Centralb. 1852, S. 363. — 3) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 228; Chem. Centralb. 1857, S. 250. — 4) Buchner's Repert. Bd. LXVI, S. 327.

Saft; er enthält nach Fourcroy und Vauquelin Traubenzucker und Mannit, Gummi, citronsauren und phosphorsauren Kalk. Nach Horsford[1]) enthalten 100 Thle. weisse Zwiebeln: 1,18 Stickstoff, 0,85 Asche und 93,8 Wasser. Das durch Destillation der Zwiebeln erhaltene scharfe ätherische Oel enthält nach Wertheim hauptsächlich Allylsulfuret (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 587).

Nach Herapath[2]) enthalten die Zwiebeln 0,54 Proc. Asche, und darin 43,0 Kali, 23,7 Kalk; 4,0 Magnesia, 5,9 Schwefelsäure; 19,7 Phosphorsäure, 0,3 Kieselsäure, 3,4 Chlornatrium. *Fe.*

Zwiselit, Eisenapatit, welcher nach Fuchs[3]) 35,60 Phosphorsäure, 35,44 Eisenoxydul, 20,34 Manganoxydul, 3,18 Fluor, 4,76 Eisen, 0,68 Kieselsäure ergab, ist wahrscheinlich eine Abänderung des Triplit. Das bei Zwisel in Bayern vorkommende Mineral ist krystallinisch derb und individualisirt; nach den Spaltungsflächen wahrscheinlich orthorhombisch, hat unvollkommen muschligen bis unebenen Bruch, ist nelkenbraun, wachsartig glänzend, an den Kanten durchscheinend, hat graulichweissen Strich, die Härte = 5,0 und das specif. Gewicht = 3,97. Vor dem Löthrohre erhitzt verknistert der Zwiselit, schmilzt unter Aufwallen sehr leicht zu einer metallisch schimmernden magnetischen bläulichschwarzen Kugel und reagirt mit Flüssen auf Eisen und Mangan. In erwärmter Salzsäure ist er auflöslich und entwickelt in concentrirter Schwefelsäure Fluorwasserstoffsäure. *K.*

Zwillingskrystalle s. unter **Krystallographie** Bd. IV, S. 650, 658, 665, 673 und 681.

Zwischgold, Quickgold, Doppelblättchen von Feingold und Feinsilber, durch Auswalzen und Ausschlagen von mit Gold plattirtem Silber dargestellt.

Zygadit nannte A. Breithaupt[4]) ein auf der Grube Katharina Neufang zu Andreasberg am Harz vorkommendes Mineral, welches nach Plattner Lithion, Thonerde und Kieselsäure enthält. Die Albit ähnlichen Zwillinge haben Aehnlichkeit im Aussehen mit Stilbit, die Härte nahe = 6,0 und das specif. Gewicht = 2,511 bis 2,512. Sie sind röthlich- bis gelblichweiss, schwach durchscheinend, glasartig glänzend, auf den deutlichen Spaltungsflächen in Perlmutterglanz geneigt. *K.*

Zymische Säure s. **Zuminsäure** S. 1198.

Zymom (von ζύμη, Hefe oder Ferment) wird der in Alkohol unlösliche Theil des Pflanzenklebers genannt (s. unter Kleber Bd. IV, S. 368 und 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 148).

Zymoskop oder Hefenprüfer nannte Zenneck[5]) einen Apparat zur Prüfung der Hefe auf ihre gährungserregenden Eigenschaften durch Zusammenbringen mit Zuckerwasser und Beobachten der Kohlensäureentwickelung.

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 206. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLVII, S. 389. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 499. — [4]) Pogg. Annal. Bd. LXIX, S. 441. — [5]) Buchner's Repert. Bd. LIX, S. 204.

Zymurgie, syn. **Gährungschemie**, hat man den Theil der technischen Chemie genannt, welcher sich mit der wissenschaftlichen Begründung der Weinbereitung, der Bierbrauerei, der Branntweinbrennerei, Hefenfabrikation und Essigfabrikation beschäftigt, diesen Gewerben bei welchen die Gährung als Hauptoperation auftritt.

Zymische Infusorien, Zymiques oder Anaërobies nennt Pasteur die Infusorien, welche nur bei Luftabschluss als Fermente wirken; solche die dazu Sauerstoff nöthig haben, nennt er Azymiques oder Aërobies.

Alphabetisches Register.

U.

	Seite
Ueberbromätherid, Ueberchlorätherid	1
Ueberbromsäure	—
Ueberchloräther oder Perchloräther	—
Ueberchlorkohlensäureäther	—
Ueberchlorrubian	—
Ueberchlorsäure s. unter Chlor 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1185.	
Ueberchromsäure s. unter Chromsäuren 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1233.	
Uebergangskalk und Uebergangsschiefer, syn. Grauwackenkalk und Grauwackenschiefer s. unter Grauwacke.	
Uebergoldsäure	—
Ueberharnsäure	—
Ueberjodsäure s. unter Jodsäure Bd. IV, S. 89.	
Ueberkohlensäure	2
Uebermangansäure s. unter Mangansäuren.	
Uebermargarylsäure	—
Uebermesitylschwefelsäure	—
Uebermolybdänsäure s. unter Molybdänsäuren.	
Ueberosmiumsäure	—
Ueberoxyd, Ueberoxydul, syn. Hyperoxyd, Hyperoxydul (s. unter Oxyde Bd. V, S. 824).	
Ueberpectinsäure s. bei pectiniger Säure Bd. VI, S. 118.	
Uebersättigung von Auflösungen, übersättigte Lösungen, s. unter Auflöslichkeit 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 551.	
Uebersalpetrige Säure	—
Ueberschwefelblausäure, Ueberschwefelcyanwasserstoff, syn. Xanthanwasserstoffsäure (s. d. Art.).	
Ueberschwefelblei, Johnstonit	—
Ueberspiräasäure	3
Uebertalgsäure	—
Uebervanadinsäure s. unter Vanadinsäure.	
Uigit	—
Ulexit, syn. Borocalcit.	
Ullico	—
Ullmannit, Antimonnickelkies, Nickelantimonkies, Antimonnickelglanz, Nickelantimonglanz, Nickelspiessglanzerz, antimonischer Markasit, eutomer Kobaltkies, Antimonnickel, Antimonialnickel	3
Ulmarsäure	4
Ulmin und Ulminsäure	4
Ulmus	—
Ultenit	5
Ultramarin, Blaues Ultramarin	—
Ultramarin, blaues, s. Ultramarin S. 5.	
Ultramarin, gelbes, gelber Ultramarin	20
Ultramarin, grünes, s. unter Ultramarin S. 12.	
Ultramarin, weisses, s. S. 15.	
Ultramarinasche	—
Ulva	—
Umbelliferon	—
Umbellinsäure	21
Umbra, türkische oder cyprische Umbra oder Umber, Umbrabraun, Umbererde	—
Umbra, Cölnische, s. Cölnische Erde oder Cölner Braun 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 146.	
Undurchdringlichkeit	22
Ungarisch-Grün, syn. Berggrün oder Tyrolergrün	—
Ungarweinöl	—
Unghwarit, Unghvarit, Chloropal	—
Unguentum, syn. Salbe (s. Bd. VII, S. 59).	
Unguentum oxygenatum	—
Unibinärgulden, syn. für Miargyrit (s. Bd. V, S. 275).	
Unio	23
Unionit	—
Unipolar	—
Unitätstheorie	—
Unitarismus	—
Unorganische Chemie	—
Unorganische Substanzen	—
Unschlitt, syn. Talg.	

Seite
Unteracetylige Säure 24
Unterbasen, syn. Subalkaloide (s. Bd. VIII, S. 402).
Unterbenzoylige Säure —
Unterbromige Säure s. unter Bromsäuren.
Unterchlorige Säure und Unterchlorsäure s. unter Chlorsäuren.
Untercocculinsäure s. Unterpikrotoxinsäure.
Untercyansäure —
Untergährung s. unter Gährung und unter Bier 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1061.
Unterharze, Halbharze —
Unterhefe s. unter Hefe Bd. IV, S. 838.
Unterhydrothionsäure, syn. für Wasserstoffpersulfid oder Wasserstoffschwefel (s. Bd. VII, S. 702).
Unterjodige Säure und Unterjodsäure s. unter Jodsäure.
Unterkohlensäure —
Unterlauge s. unter Seife Bd. VII, S. 755.
Untermargarylsäure 25
Untermekoninsalpetersäure —
Unteroxyde, syn. Suboxyde, s. unter Oxyde.
Unterphosphorige Säure s. unter Phosphorsäure Bd. VI, S. 303.
Unterphosphorsäure s. unter phosphatische Säure Bd. VI, S. 241.
Unterpikrotoxinsäure —
Unterpiotinsäure —
Untersäuren —
Untersalpetersäure s. unter Salpetersäuren Bd. VII, S. 179.
Untersalpetermekonsäure, syn. Untermekoninsalpetersäure.
Untersalpetrige Säure —
Unterschwefelsäure u. Unterschweflige Säure s. unter Schwefelsäure Bd. VII, S. 610 u. 615.
Unterschwefelsäure, geschwefelte, syn. Trithionsäure (s. Bd. VII, S. 627).
Unterschwefeluren - Schwefelwasserstoff, syn. Flaveanwasserstoff (s. unter Cyan 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 283).
Untersulfophosphorige Säure, syn. Phosphorsulfür (s. Bd. VI, S. 463).
Unverbrennliche Stoffe 26
Upas 27
Upas Antjar —
Upas Radja, Upas Tieuté 28
Upas tieuté, Upas Tjettik s. d. vorstehenden Art.
Upasanthiargift, Upasanthiarin } s. unter Upas Antjar.
Uraethan, syn. Urethan.
Uralit 29
Uralitporphyr —
Uralorthit —
Uramil —
Pseudoharnsäure 30
Pseudoharnsaures Ammoniumoxyd 30
Pseudoharnsaurer Baryt . . —
Pseudoharnsaures Bleioxyd . —
Pseudoharnsaures Kali . . . —
Pseudoharnsaures Natron . . —
Uramilsäure —
Uran, Uranium, Uraniummetall . . 31
Uran, Erkennung und Bestimmung . 32
Uranblüthe, Zippëit 35
Uranbromide —
Uranbromür:
Einfach-Bromuran —
Wässeriges Uranbromür . . 36
Uranoxybromid:
Uranbioxybromid, Uranylbromür —
Uranchalcit, syn. Urangrün.
Uranchloride —
Uransubchlorür:
Dreiviertel-Chloruran —
Uranchlorür:
Einfach-Chloruran —
Uranoxychlorid:
Uranbioxychlorid, Basisches Uranchlorid, Uranbiacichlorid, Uranchlorid von Péligot, Chlor-Uranoxydul . 37
Ammoniumchlorid - Uranoxychlorid 38
Kaliumchlorid-Uranoxychlorid —
Urancyanide —
Uranelaïn —
Uranerz 39
Uranerz, grünes, syn. Uranglimmer.
Uranerz, untheilbares, syn. Uranin.
Uranfluorid —
Uranfluorid —
Uranoxyfluorid:
Uranbioxyfluorid, Uranylfluorid —
Urangelb, syn. Uranoxyd-Natron (s. unter Uransaure Salze S. 54, und Uranoxyd-Ammoniak S. 53).
Uranglimmer, grüner Glimmer, grünes Uranerz, Uranit, Uranphyllit, Uranitspath, pyramidaler Euchlorglimmer —
Urangrün, Uranchalcit, Uranochalcit, Kieselkupferuranoxyd, basischschwefelsaures Uranoxyd - Kupferoxyd 40
Uranin, Uranpecherz, Pechblende, Schwarzuranerz, Uranerz, Schweruranerz, Pittinerz, Pechuran, Nasturan, untheilbares Uranerz, Pittinerz, Pecherz, Uranopissit, Koracit, Coracit —
Uranit, Kalkuranit, Uranglimmer, uransaurer Kalk, pyramidaler Euchlorglimmer, grüner Glimmer, grünes Uranerz, Uranphyllit, Uranitspath 41
Uranitspath, syn. Uranglimmer.
Uranjodid —
Urankalk, erdiger, syn. Uranocher.

Seite

Urankalkcarbonat 42
Urankieselfluorür —
Uranochalcit, syn. Urangrün.
Uranochalcit von Hermann . . . —
Uranocher, Uranocker, zerreiblicher Uranocher, erdiger Urankalk, erdiger Hydruranit —
Uranocker, syn. Uranocher.
Uranoniobit 43
Uranophan —
Uranopissit syn. Uranin.
Uranorange, Uranoxyd-Kali und Uranoxyd-Natron s. unter Uranoxyd-Verbindungen S. 54 u. 56.
Uranotantal, syn. Samarskit.
Uranoxyd, basisch-schwefelsaures . 44
Uranoxyde —
 Uransuboxyd —
 Uranoxydul —
 Uranoxyd:
 Uranoxydhydrat 45
 Grünes Uranoxydoxydul . . . 46
 Schwarzes Uranoxydoxydul . . 47
Uranoxydhydrat, natürliches, syn. Uranocher.
Uranoxydsalze —
 Uranoxydulsalze —
 Uranoxydsalze 48
 Uranoxydoxydulsalze 52
Uranoxydverbindungen s. Uranoxydsalze S. 48 und Uransaure Salze S. 53.
Uranpecherz, syn. Uranin.
Uranphyllit, syn. Uranglimmer, Chalkolith und Uranit.
Uransäure, syn. für Uranoxyd in den Verbindungen mit Basen (s. S. 46).
Uransaure Salze, Uranoxydverbindungen 53
 Uranoxyd-Ammoniak —
 Uranoxyd-Baryt —
 Uranoxyd-Bleioxyd 54
 Uranoxyd-Eisenoxyd —
 Uranoxyd-Kali —
 Uranoxyd-Kalk —
 Uranoxyd-Magnesia —
 Uranoxyd-Natron —
 Uranoxyd-Silberoxyd 56
 Uranoxyd-Zinkoxyd —
Uranschwefelcyanür, Uransulfocyanür, Uranrhodanür —
Uransinter, syn. Gummierz (s. Bd. III, S. 737).
Uransulfide 57
 Uransulfür:
 Einfach-Schwefeluran —
Uranthon 58
Uranthonerdesilicat, wasserhaltiges . —
Uranvitriol, schwefelsaures Uranoxydul, Johannit, hemiprismatisches Euchlorsalz, Uransulphat —
Uranyl 59
Urao, syn. Trona und Thermonatrit.
Urari, syn. Curare —

Urdit 59
Ureïd —
Uren —
Urencarbaminsäure, syn. Allophansäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 535).
Urenoxydamidoxalsäure 60
Urensulfid —
Uret —
Urethamylan, syn. carbaminsaures Amyloxyd (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 790).
Urethan —
Urethylan, syn. carbaminsaures Methyloxyd (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 791).
Uridsäure —
Uril —
Uril, Urilsäure —
Urin s. Harn.
Urinfarbstoffe 61
 Harnfarbstoff —
 1. Blauer Harnfarbstoff:
 Uroglaucin —
 Urokyanin 62
 Urinblau, Harnblau . . . —
 Indigo —
 2. Gelber Harnfarbstoff:
 Uroxanthin 63
 3. Rother Harnfarbstoff:
 Urohämatin —
 Uroerythrin 64
 Urrhodin —
 4. Schwarzer Harnfarbstoff:
 Melanurin —
Urinküpe 65
Urinsäure, *Acide urique*, syn. Harnsäure.
Urinsalz, schmelzbares, *Sal urinae fusibilis*, syn. für phosphorsaures Natron-Ammoniak (s. Bd. VI, S. 372).
Urinspiritus, Harngeist —
Urkalk oder Urkalkstein —
Urocyanin oder Urokyanin s. S. 62 unter Urinfarbstoffe.
Uroerythrin s. S. 64, Uroglaucin s. S. 61, Urohämatin s. S. 63, Urorhodin s. S. 64 } unter Urinfarbstoffe.
Urostealith —
Uroxansäure —
 Uroxansaures Ammoniumoxyd 66
 Uroxansaurer Baryt —
 Uroxansaures Bleioxyd . . . —
 Uroxansaures Kali 67
 Uroxansaurer Kalk —
 Uroxansaures Silberoxyd . . —
Uroxanthin s. unter Urinfarbstoffe S. 63.
Uroxil s. unter Uroxansäure S. 66.
Uroxin, syn. Alloxantin (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 550).
Uroxyl, syn. Uroxil.
Ursäure —
Urson —

Seite
Urstoff s. unter Elemente, chemische, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 758.
Urtica 68
Usifur, Uzifur —
Usnin, Usninsäure —
Usninsaures Ammoniumoxyd 69
Usninsaures Baryt —
Usninsaures Bleioxyd . . . 70
Usninsaures Kali —
Usninsaures Kupferoxyd . . —
Usninsaures Natron —
Usninsaures Silberoxyd . . . —
Ustio —
Uterus —
Uticitribicsäure, Utiweinsäure . . . —
Utricularzustand —
Uvitinsäure 71
Uvitinsaures Silberoxyd . . . —
Uvitonsäure —
Uvitonsaurer Baryt 72
Uvitonsaures Bleioxyd . . . —
Uvitonsaures Kupferoxyd . . —
Uvitonsaures Zinkoxyd . . . —
Uwarowit, Chromgranat, Chromkalkgranat, Kalkchromgranat —

V.

Vaccinium 73
Vaccinsäure —
Vacuum 74
Valen, syn. Valeron.
Valencianit —
Valentinit, Weissspiessglanzerz, Weissspiessglaserz, Spiessglanzweiss, Antimonblüthe, Antimonspath, Antimonphyllit, Antimonoxyd, prismatischer Antimonbaryt, Stibit . . . —
Valeracetonitril 75
Valeral, Valeryloxydhydrat, Valeraldehyd, Valerianaldehyd, Valerylhydrür, Amylaldehyd, Mylaldid . . —
Valeraldehyd-Ammoniak . . 77
Doppelt-schwefligsaures Valeral-Ammoniumoxyd . . . —
Doppelt-schwefligsaures Valeral-Natron —
Valeraldehyd-Benzoësäure . . 78
Valeral-Essigsäure —
Methyl-Valeral —
Verwandlungen des Valeral:
1) Durch Hitze —
2) Durch Sauerstoff . . . —
3) Durch Salpetersäure . —
4) Durch Chlor —
5) Durch Phosphorperchlorid 79
6) Durch Schwefelwasserstoff —
7) Durch Cyanwasserstoff —
8) Durch Cyansäure . . 80
9) Durch Natrium . . . —
10) Durch Kalihydrat . . —
11) Durch Kalk —

Seite
Valeraldehyd, syn. Valeral (s. d. Art. S. 75).
Valeraldin 81
Chlorwasserstoff-Valeraldin . —
Valeramid, Valerylamin —
Valeramin —
Valeraminsäure, Amidovaleriansäure, Valerylamidosäure 82
Valeren 83
Valerianaldehyd, syn. Valeral (S. 75).
Valerianöl, Baldrianöl, Baldrianwurzelöl —
Valeriansäure, Baldriansäure, Delphinsäure, Phocensäure, Butylcarbonsäure 85
Verwandlungen der Valeriansäure:
1) Durch Hitze 90
2) Durch Elektrolyse . . —
3) Durch Sauerstoff . . . —
4) Durch Salpetersäure . —
5) Durch Uebermangansäure 91
6) Durch Schwefelsäure . —
7) Durch Chlor —
8) Durch Brom —
9) Durch Phosphorchloride —
10) Durch Phosphorpersulfid —
Abkömmlinge der Valeriansäure:
Monobromvaleriansäure —
Trichlorvaleriansäure:
Chlorvalerisinsäure, Trichlorbaldriansäure 92
Tetrachlorvaleriansäure:
Chlorvalerosinsäure, Quadrichlorbaldriansäure —
Tetrachlorvaleriansaures Silberoxyd 93
Valerylbromür:
Bromvaleryl, Valeroxylbromid —
Valerylchlorür:
Chlorvaleryl, Valeroxylchlorid —
Valeryljodür:
Jodvaleryl, Valeroxyljodid . —
Valeriansäureanhydrid, wasserfreie Valeriansäure, wasserfreie Baldriansäure, valeriansaures Valeryloxyd —
Valeriansaure Salze, Baldriansaure Salze, Valerianate 95
Valeriansaures Aethyloxyd, Valeriansäureäther, Baldrian-Vinester —
Valeriansaures Ammoniumoxyd 96
Valeriansaures Amyloxyd, Baldriansäureamyläther . . . —
Valeriansaurer Baryt —
Valeriansaure Beryllerde . . 97
Valeriansaures Bleioxyd . . —
2. Basisches Salz —
Valeriansaures Eisenoxyd . . —
Valeriansaures Eisenoxydul . 98

Seite
Valeriansaures Kadmiumoxyd 98
Valeriansaures Kali —
Valeriansaurer Kalk —
Valeriansaures Kobaltoxydul —
Valeriansaures Kupferoxyd . —
Valeriansaures Lithion . . . 99
Valeriansaure Magnesia . . —
Valeriansaures Manganoxydul —
Valeriansaures Methyloxyd, Baldriansäureholzäther . . —
Valeriansaures Natron . . . —
Valeriansaures Nickeloxydul —
Valeriansaures Quecksilberoxyd —
Basisches Salz 100
Valeriansaures Quecksilberoxydul —
Valeriansaures Silberoxyd . . —
Valeriansaurer Strontian . . —
Valeriansaures Thalliumoxyd —
Valeriansaure Thonerde . . —
Valeriansaures Uranoxyd . . —
Valeriansaures Uranoxydul . —
Valeriansaures Wismuthoxyd —
Valeriansaures Zinkoxyd . . 101
Wasserhaltendes valeriansaures Zinkoxyd —
Valeriansaure Zirkonerde . . —
Valerianwurzel, Baldrianwurzel . . —
Valerin, valeriansaures Glycerin, Valeriansäure-Glycerid, Valerianfett, Phocenin, Delphinfett 102
Monovalerin:
Monophocenin —
Divalerin:
Diphocenin 103
Trivalerin:
Triphocenin —
Valerisinsäure —
Valerol 104
Valerolactinsäure, Aethylmilchsäure 105
Valerolactinsaurer Baryt . . 106
Valerolactinsaures Bleioxyd . —
Valerolactinsaurer Kalk . . —
Valerolactinsaures Kupferoxyd —
Valerolactinsaures Natron . . —
Valerolactinsaures Silberoxyd —
Valeron, Valerylbutyl, Valen, Valeroyl-Butyloxyd, Dibutylaceton, Dibutylencarbonoxyd —
Valeronitril, Butylcyanür —
Valeronyl 107
Valeronyloxyd, syn. Valeron.
Valerosinsäure s. unter Valerisinsäure S. 103.
Valeroxyl, syn. Valeryl.
Valeroyl —
Valeroyl-Butyloxyd, syn. Valeron.
Valerureïd, Valerylharnstoff —
Valeryl, Valeroxyl von Kolbe . . —
Valerylamidosäure, syn. Valeraminsäure.
Valerylamin, syn. Valeramid.
Valerylbutyl, syn. Valeron (s. d. Art.)
Valoniae, Aeckerdoppen 108

Seite
Valyl v. Kolbe, syn. Butyl (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 577).
Valylen, syn. Butylen (s. 2. Aufl. Bd. II, 2. S. 588).
Valyloxyd 108
Vanad, Vanadmetall, Vanadin . . . —
Vanad, Erkennung und Bestimmung 110
Vanadbleierz s. Vanadinit S. 118.
Vanadbromide 115
Vanadbromid:
Zweifach-Bromvanad —
Vanadperbromid:
Vanadsuperbromid, Dreifach-Bromvanad —
Vanadoxybromid:
Vanadsaures Vanadbromid . —
Vanadchloride —
Vanadchlorid:
Zweifach-Chlorvanad —
1. Blaues Chlorid . . . —
2. Braune Modification . —
Vanadperchlorid:
Vanadsuperchlorid, Dreifach-Chlorvanad —
Vanadcyanid 116
Vanaderze, Vanadinerze —
Vanadfluoride —
Vanadfluorid:
Zweifach-Fluorvanad —
Vanadperfluorid:
Vanadinsuperfluorid, Dreifach-Fluorvanad 117
Vanadige Säure und Vanadigsaure Salze —
Vanadigsaures Ammoniumoxyd —
Vanadigsaures Kali —
Vanadigsaures Manganoxydul 118
Vanadigsaures Quecksilberoxyd —
Vanadin syn. Vanad.
Vanadinbleierz, Vanadinbleispath, syn. Vanadinit.
Vanadinbronzit —
Vanadinit, Vanadinspath, Vanadinbleispath, Vanadit, vanadinsaures Blei, Vanadinbleierz, vanadinsaurer Bleispath, vanadinsaures Bleioxyd, dystomer Vanadit —
Vanadinkupfererz, syn. Volborthit.
Vanadinkupferbleierz, syn. Chileït (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 968).
Vanadinocher, Vanadinsäure . . . 119
Vanadinphosphid, syn. Phosphorvanadin unter Phosphormetalle (s. Bd. VI, S. 296).
Vanadinsäure s. Vanadsäure.
Vanadinspath, syn. Vanadinit.
Vanadit, syn. Vanadinit —
Vanadium s. Vanad.
Vanadjodide —
Vanadnitrete, Stickstoffvanadin, s. unter Stickstoffmetall Bd. VII, S. 305.
Vanadoxyde, Vanadinoxyde —

Seite
Vanadoxydul:
Vanadsuboxyd 120
Vanadoxyd:
Vanadige oder vanadinichte Säure —
Vanadoxydsalze 121
Vanadsäure —
Vanadsäure-Vanadoxyde:
Purpurfarbenes Vanadoxyd . —
Grünes Vanadoxyd —
Gelbgrünes Vanadoxyd . . . 122
Pomeranzengelbes Vanadoxyd —
Uebervanadsäure —
Vanadphosphid s. unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 296.
Vanadsäure, Vanadinsäure —
Vanadsäurehydrat 123
Vanadsaure Salze, Vanadinsaure Salze, Vanadate, Vanadinate 124
Vanadsaures Ammoniumoxyd 125
1. Neutrales Salz 127
Gelbes vanadsaures Ammoniumoxyd —
2. Zweifach-saures Salz . —
3. Dreifach-saures Salz . —
Vanadsaures Antimonoxyd . 128
Vanadsaurer Baryt:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
Vanadsaure Beryllerde . . . —
Vanadsaures Bleioxyd:
1. Neutrales Salz —
2. Zweifach-saures Salz . —
3. Basisches Salz 129
Vanadsaures Eisenoxyd . . . —
Vanadsaures Eisenoxydul . . —
Vanadsaures Kadmiumoxyd . —
Vanadsaures Kali:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
Vanadsaurer Kalk —
Vanadsaures Kobaltoxydul . 130
Vanadsaures Kupferoxyd . . —
Vanadsaures Lithion —
Vanadsaure Magnesia . . . —
Vanadsaures Manganoxydul . —
Vanadsaures Natron —
Zweifach-saures Salz . . —
Vanadsaures Nickeloxydul . 131
Vanadsaures Quecksilberoxyd —
Vanadsaures Quecksilberoxydul —
Vanadsaures Silberoxyd . . —
Vanadsaurer Strontian:
1. Neutrales Salz —
2. Zweifach-saures Salz . —
3. Dreifach-saures Salz . —
Vanadsaure Thonerde . . . 132
Vanadsaure Thorerde . . . —
Vanadsaures Uranoxyd . . . —
Vanadsaure Yttererde . . . —
Vanadsaures Zinkoxyd . . . —
Vanadsaures Zinnoxyd . . . —
Vanadsaure Zirkonerde . . . —

Seite
Vanadsiliciumfluoride, Kieselvanadfluoride 132
Vanadpersiliciumfluorid . . . —
Vanadspath, syn. Vanadinit.
Vanadsulfide —
Vanadsulfid:
Vanadiges Sulfid von Berzelius, Zweifach-Schwefelvanadin . —
Vanadpersulfid:
Vanadsupersulfid, Vanadsulfid von Berzelius, Dreifach-Schwefelvanad 133
Vaniglia, syn. Vanille.
Vanille, Vaniglia, Poanille 134
Vanillecamphor, syn. Vanillin.
Vanillin, Vanillencamphor 135
Varec, Varech, Varek —
Varenneasaft —
Variolaria 136
Variolarin —
Varioliden —
Variolith, Blatterstein —
Variscit —
Varvicit 137
Vasculose —
Vateria —
Vaugnerit —
Vauqueline —
Vauquelinit, hemiprismatischer Oliven-Malachit, hemiprismatischer Melanochlor-Malachit, Bleichlorit . . —
Vegetabilisches Alkali, syn. kohlensaures Kali oder Pottasche.
Vegetabilisches Elfenbein s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 765.
Veilchenblumen s. Viola odorata.
Veilchencamphor, syn. Veilchenwurzelcamphor.
Veilchenöl 138
Veilchensäure s. Violensäure.
Veilchenwurzel, florentinische . . . —
Veilchenwurzelcamphor, Veilchenwurzelöl, s. unter Veilchenwurzel.
Vellarin —
Venensteine, Phlebolithen 139
Venetianer Lack oder Venetianer Roth, Florentiner Lack —
Venetianerweiss, syn. Bleiweiss . . —
Venetianische Kreide, syn. Steatit (s. Bd. VIII, S. 230).
Venetianische Seife s. Seife, spanische, Bd. VII, S. 780.
Ventilation 140
Ventilator s. vorstehenden Art. Ventilation.
Venus 155
Verantin —
Veratrin, Sabadillin von Meissner —
Kohlensaures Veratrin . . . 157
Chlorwasserstoffsaures Veratrin 158
Chlorwasserstoffsaures Veratrin-Goldchlorid —
Chlorwasserstoffsaures Veratrin-Platinchlorid —

Seite

Schwefelsaures Veratrin . . 158
Ueberjodsaures Veratrin . . —
Weinsaures Veratrin —
Veratrinharz s. Veratrumharz.
Veratrinsäure, Veratrumsäure . . . —
Veratrinsaures Aethyloxyd . 159
Veratrinsaures Bleioxyd . . —
Veratrinsaures Silberoxyd . . —
Veratrol 160
Veratrum —
Veratrumharz, Veratrinharz, Pseudoveratrin —
Veratrumsäure, syn. Veratrinsäure.
Verbascum 161
Verbindungen, chemische —
Verbleien 166
Verbrennung, Verbrennen 168
Vercoacken, Verkoken, d. i. Verkohlen der Steinkohlen (s. d. Art. Bd. VIII, S. 254).
Verdampfen s. Abdampfen 2. Aufl. Bd. I, S. 2 u. Verdunsten (s. d. Art.).
Verdauung 174
Verdauungsgase 182
Verdauungsstoff, syn. Pepsin (s. Bd. VI, S. 137 u. unter Verdauung d. Band, S. 175) 185
Verdet s. Grünspan Bd. III, S. 710.
Verdichten, syn. Condensiren, Condensation (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 173).
Verdichtungsapparat, syn. Condensatoren (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 173 u. S. 401 u. folg.).
Verdigris, syn. Grünspan (s. Bd. III, S. 710).
Verdrängung, Deplacirung —
Verdünnen 186
Verdunsten —
Verfaulen —
Verflüchtigen, Vergasen —
Vergiftung —
Verglühen, Verbrennen 194
Vergolden 195
1. Vergolden durch Aufkleben mit Firniss —
2. Vergoldung mit Blattgold durch Adhäsion 196
3. Vergoldung durch Anreiben, kalte Vergoldung . . —
4. Feuervergoldung 197
5. Nasse Vergoldung, auch Goldsud 202
6. Contactvergoldung 204
7. Galvanische Vergoldung . 205
Vergrünen 211
Verkalken, syn. Calciniren (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 654).
Verknistern, Decrepitiren s. u. Abknistern.
Verkohlen, Verkohlung —
Verkupfern —
Vermiculit 214

Seite

Vermillon, syn. Zinnober, s. unter Quecksilbersulfuret (Bd. VI, S. 793).
Vermodern 214
Vermontit —
Vernickeln —
Vernonia 215
Veroneser erde, Veronesergrün, syn. Grünerde (s. Bd. III, S. 709).
Veronesergelb, syn. Turner's Gelb, s. Dreifach-basisches Chlorblei 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 51.
Verplatiniren —
Verprasseln, syn. Verknistern.
Verpuffen 216
Verquicken, syn. Amalgamiren, s. Amalgamation 2. Aufl. Bd. I, S. 654.
Verschlucken —
Verseifen —
Versilbern 217
Verstählen 220
Versteinern, Versteinerungen . . . 222
Vert de Chine, syn. Chinesisch-Grün Grün (s. d. A. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1003).
Vert-de-gris, syn. Grünspan (s. Bd. III, S. 710).
Vertidin 224
Vertretung, syn. Substitution (s. Bd. VIII, S. 404).
Verwandlung, chemische —
Verwandtschaft, chemische, chemische Affinität, auch chemische Anziehung, Wahlverwandtschaft . . . 227
Verwandtschaft, prädisponirende, s. S. 236.
Verwandtschaft, reciproke, s. S. 237.
Verwandtschaft, ruhende u. trennende, s. S. 234.
Verwandtschaftseinheit, Verwandtschaftsgrösse s. u. Verwandtschaft S. 260 u. 261.
Verwandtschaftstafeln s. S. 244.
Verwesung 261
Verwittern 265
Verzinken —
Verzinnen 267
Verzinnung auf nassem Wege 271
Vestan 272
Vestium —
Vesuvian, pyramidaler Granat, Idokras, Egeran, Loboit, Protheit, Cyprin, Frugardit, Wiluit, Gökumit, Xanthit, Jewreinowit, Heteromerit, Zurlit zum Theil, Hyacinth z. Theil 273
Vetiver, Kus-Kus, Iwarancusawurzel 274
Viburnum —
Viburnumsäure 275
Vicariirende Bestandtheile —
Vicia, Wicken —
Viehsalz 276
Vignit, Blaumagneterz —
Villarsit —
Vinäther 277
Vinafer —

Seite
Vinamester 277
Vinars —
Vinca —
Vine, Vinegas —
Vinester —
Vinetin —
Viola, Veilchen 278
Violan —
Violantin —
Violensäure, Veilchensäure 279
Violetter Lack 280
Violin, Viola-Emetin —
Violin —
Violursäure od. Nitrosobarbitursäure —
Violursaures Ammoniumoxyd 282
Violursaurer Baryt —
Violursaures Bleioxyd . . . —
Violursaures Eisenoxydul . . —
Violursaures Kali —
Violursaurer Kalk —
Violursaures Kupferoxyd . . —
Violursaure Magnesia . . . —
Violursaures Natron 283
Violursaures Silberoxyd . . —
Viperngift, Schlangengift —
Virginische Säure 284
Viride aeris, syn. Grünspan.
Viridin, syn. Chlorophyll od. Blattgrün.
Viridin —
Viridinsäure —
Viridinschwefelsäure —
Viridul —
Virolatalg —
Viscautschin —
Viscen —
Viscin 285
Viscinol 286
Viscinsäure —
Viscosimeter 287
Viscum —
Visetgelb, Fisetgelb —
Visetholz —
Visirgraupen —
Vitellin —
Vitex 288
Vitis —
Vitrinopal, Vitrit —
Vitriol, Admonter, syn. Salzburger Vitriol.
Vitriol, Bayreuther, syn. Salzburger Vitriol (s. d. Art.).
Vitriol, blauer, grüner, weisser s. Vitriole.
Vitriol, rother, syn. Botryogen (s. 2. Aufl. Bd. II. 2, S. 332).
Vitriol, Salzburger —
Vitrioläther —
Vitriolbleierz —
Vitriole —
Blauer oder cyprischer Vitriol 289
Grüner Vitriol —
Weisser Vitriol —
Vitriolerz, syn. Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340).
Vitriolerze 289
Vitriolgeist —
Vitriolgelb, Gelbeisenerz, Misy zum Theil —
Vitrioljöckel, grüner —
Vitriolkies, syn. Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340).
Vitriolküpe —
Vitriolnaphta, syn. Vitrioläther oder Schwefeläther, d. i. Aether.
Vitriolocher 290
Vitriolöl —
Vitriolroth —
Vitriolsäure, syn. für Schwefelsäure.
Vitriolsäure, flüchtige, phlogistisirte Vitriolsäure, syn. für schweflige Säure.
Vitriolsalze —
Vitriolsalz, flüchtiges narkotisches . —
Vitriolschiefer 291
Vitriolspiritus, syn. Vitriolgeist.
Vitriolstein, syn. für geschmolzenen und erstarrten Eisenvitriol.
Vitrioltorf —
Vitrit, syn. Vitrinopal.
Vitrum Antimonii, Spiessglanzglas . —
Vivianit, Eisenblau, Blaueisenspath, Blaueisenerz, Blaueisenerde, Glaukosiderit, Mullicit, dichromatisches Euklashaloid, siderischer Diatomphyllit, prismatischer Eisenglimmer, Eisenphyllit, Eisengyps, Eisenblauspath, phosphorsaures Eisen, natürliches Berlinerblau —
Völknerit, Hydrotalkit 292
Vogelbeeren 293
Vogelbeeröl, syn. Parasorbinsäure (s. unter *Sorbus aucuparia* Bd. VIII, S. 66).
Vogelbeersäure, syn. Aepfelsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 172).
Vogelfedern —
Vogelleim 294
Vogelnester, essbare, s. unter Salangana-Schwalbe.
Vogesensäure —
Voglit —
Voigtit 295
Volborthit, Vanadinkupfererz, Knauffit, Kalkvolborthit —
Volcanit, syn. Selenschwefel.
Volgerit —
Volta's Eudiometer 296
Volta'sche Kette oder Volta'sche Säule s. unter Elektricität 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 709.
Volta'sche Theorie —
Voltagometer —
Voltait —
Voltameter —
Voltzin, Voltzit, Zinkoxysulfuret . . —
Voltzit, syn. Voltzin.
Volumen 297
Volumen, specifisches, syn. Atomvolumen (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 526).

Seite

Volumen-Aräometer s. unter Aräometer 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 173.
Volumeter von Gay-Lussac . . . 301
Volumenometer, Volumenmesser . . —
Volumtheorie s. unter Atomtheorie 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 520 u. Atomvolum ebendas. S. 529.
Volzin und Volzit s. Voltzin und Voltzit.
Voraulit, syn. Lazulith.
Vorbrennen s. Verglühen.
Vorhauserit —
Vorlagen 302
Vorstoss, Allonge —
Vorwärmer —
Vosgit —
Vulcane 303
Vulcane, künstliche —
Vulcanisiren —
Vulcanit 304
Vulkanit oder Ebonit —
Vulpinit, syn. Anhydrit.
Vulpinsäure, Vulpulinsäure 306
 Vulpinsaures Ammoniumoxyd —
 Vulpinsaurer Baryt —
 Vulpinsaures Kali —
 Vulpinsaures Silberoxyd . . —
Anhang:
 Oxatolylsäure —
 Oxatolylsaures Aethyloxyd . —
 Oxatolylsaurer Baryt —
 Oxatolylsaures Bleioxyd . . —
 Oxatolylsaures Silberoxyd . . —
Vulpulin 307
Vulpulinsäure s. unter Vulpulin.

W.

Waad, syn. Wad.
Wachholder —
Wachholderbeerenmuss, eingedickter Wachholdersaft 308
Wachholderbeerharz s. unter Wachholder.
Wachholderbeeröl, ätherisches, Wachholderessenz 308
Wachholdercamphor, Wachholderölcamphor s. S. 309.
Wachholderholzöl, brenzliches Kaddigöl, Kaddeöl 310
Wachs —
 1. Pflanzenwachs —
 2. Thierwachs 312
Wachs, amerikanisches, s. japanisches Wachs.
Wachs, brasilianisches, syn. Carnaubawachs (s. d.)
Wachs, chinesisches, Pela —
Wachs von Cuba 313
Wachs, fossiles, syn. Ozokerit oder Erdwachs (s. unter Harze, fossile, Bd. III, S. 827).
Wachs, gewöhnliches, Bienenwachs 314
Wachs, japanisches 321
Wachs, nordamerikanisches, syn. Myricawachs (s. Bd. V, S. 413).
Wachsböden, Wachsbrode, syn. Wachskuchen.
Wachsbutter 322
Wachsfässer, Wachsgefässe —
Wachskerzen —
 Kirchen- oder Altarkerzen . 323
 Wachsstöcke —
 Mörserkerzen 325
Wachskohle —
Wachsmilch —
Wachsöl 326
Wachsopal —
Wachspalme, *Ceroxylon Andicola*, s. bei Palmwachs.
Wachspapier —
Wachspflaster —
Wachssäure —
Wachsschwamm 327
Wachsseife —
Wachsstein, syn. Kerolith und Ozokerit.
Wachsstrauch s. Myricawachs Bd. IX, S. 311 u. Bd. V, S. 413.
Wachtelweizen —
Wacke —
Wad, Brauneisenschaum, Manganschaum, brauner Eisenrahm, Brauneisenrahm, zerreibliches Schwarzbraunsteinerz, schwammartiger Wad-Graphit —
Wärme 328
Wärme, latente, Gebundene Wärme, Flüssigkeitswärme 383
Wärme, relative, s. unter Wärme, specifische, S. 388.
Wärme, specifische, fester und tropfbar-flüssiger Körper 387
 Bestimmung d. specif. Wärme 388
 Beziehungen zwischen d. specif. Wärme starrer Körper und dem Atomgewicht oder der Zusammensetzung desselben 400
Wärme, specifische, gasförmiger Körper 418
Wärme, strahlende 426
 Durchgang der strahlenden Wärme durch verschiedene Körper 429
 Reflexion d. strahlenden Wärme 431
 Brechung d. strahlenden Wärme 435
 Polarisation d. Wärmestrahlen durch Absorption in doppeltbrechenden Krystallen . . 437
 Identität von Licht und strahlender Wärme —
Wärme, thierische 438
Wärmeäquivalent s. S. 368.
Wärmecapacität s. S. 328 u. 338.
Wärmeeinheit s. S. 447.
Wärmeentwickelungs-Aequivalente s. S. 469.
Wärmefarbe s. S. 433.

Seite

Wärmeleiter s. S. 329 u. folg.
Wärmematerie s. S. 364.
Wärmemesser, syn. Thermometer (s. Bd. VIII, S. 705).
Wärmequelle s. S. 355 u. folg.
Wärmestoff s. S. 364.
Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen 445
Wärmewirkungen bei Verbrennungen 447
Wärmewirkungen bei Verbindung verschiedener Körper mit Chlor, Brom, Jod und Schwefel 466
Wärmewirkungen bei der Zersetzung von Verbindungen 479
Ursache der Wärmewirkungen bei chemischen Vorgängen 485
Waffen, antike 493
Wage —
Anhang 500
Wagit 502
Wagnerit, Pleuroklas, phosphorsaurer Talk, hemiprismatisches Flusshaloïd, hemiprismatischer Dystomspath —
Wahlanziehung, Wahlverwandtschaft s. unter Verwandtschaft S. 234.
Wahlverwandtschaft, doppelte oder einfache s. S. 234; V. prädisponirende s. 236; V. reciproke s. S. 237; V. ruhende oder trennende s. S. 234.
Waid 503
Waidküpe, Waidindigküpe s. unter Waid.
Waifa —
Walchowit, Retinit zum Theil . . . —
Waldheimit 504
Waldmeister, syn. *Asperula odorata* L. (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 387).
Walkerde, Walkererde, syn. Smektit.
Walkthon, syn. Smektit.
Wallfischthran —
Wallnuss —
Wallonschmiede, s. unter Eisen 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1057.
Wallrath 505
Wallrathfett 507
Wallrathöl, Wallraththran —
Wallrathsäure —
Walmstedtit, syn. Magnesit.
Walrath, syn. Wallrath.
Wandflechte —
Wandstein, syn. Ankerit.
Wanne, pneumatische 508
Warwickit —
Waschblau 508
Wascheisen 509
Waschen, Auswaschen und Auslagen s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 582.
Wascherz —
Waschflasche s. unter Auslaugen 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 584.

Seite

Waschgold 509
Washingtonit, syn. Titaneisenerz.
Wasit 510
Wasium, Wasiumoxyd —
Wasser, Wasserstoffoxyd —
Zersetzungen des Wassers.
A. Beide Elemente des Wassers werden frei:
B. Sauerstoff des Wasser wird allein frei, indem der Wasserstoff in neue Verbindungen übergeht . . . —
C. Wasserstoff des Wassers wird allein abgeschieden, indem der Sauerstoff in neue Verbindungen übergeht —
D. Wasser wird zersetzt, indem sowohl der Wasserstoff als der Sauerstoff in neue Verbindungen übergehen 521
Verbindungen des Wassers . . 522
Krystallwasser 525
Wasser, destillirtes 529
Wasser, hartes und weiches s. S. 536 u. 540.
Wasser, mineralisches s. Mineralwasser Bd. V, S. 300.
Wasser, natürliches 531
Regenwasser 532
Brunnenwasser 534
Flusswasser 536
Verwendung des Wassers . . . -
Hartes Wasser
Trinkwasser 541
Wasser, oxydirtes oder oxygenirtes, syn. Wasserstoffhyperoxyd.
Wasserbad, Balneum mariae, s. unter Bäder 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 611.
Wasserbadtrichter, s. unter Filtriren Bd. III, S. 122 und unter Trichter Bd. VIII, S. 1025.
Wasserbase 551
Wasserblei —
Wasserbleiocher, syn. Molybdänocher.
Wasserbleisilber, syn. Tellurwismuth.
Wassercalorimeter, s. unter Calorimeter 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 688).
Wasserchrysolith, syn. Moldawit.
Wasserdiamanten —
Wasserdicht —
Wasserdosten, Wasserhanf s. Eupatorium cannabinum 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 953.
Wassereisen, Siderum, Hydrosiderum 553
Wassereisenkies syn. Wasserkies (s. Bd. VIII, S. 340).
Wasserfenchel —
Wasserglas, Lösliches kieselsaures Alkali —
Wasserglimmer 566
Wassergrün —
Wasserhammer —

Seite

Wasserholunder, syn. Viburnum Opulus (s. Bd. IX, S. 274).
Wasserkies, syn. Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340).
Wasserlinse 566
Wassermelone s. Cucurbita citrillus 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 235.
Wassermörtel, syn. hydraulicher Mörtel (s. Cement 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 857).
Wasseropal —
Wasseropal, syn. Mondstein.
Wassersäure 567
Wassersalamanderfett s. bei Batrocholeïnsäure 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 757.
Wassersapphir, syn. Dichroit.
Wasserschierling s. Cicuta virosa 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 24.
Wassersilber —
Wasserstein, syn. Pfannenstein (s. Bd. VI, S. 151).
Wasserstoff, Wasserstoffgas —
Anhang:
Activer Wasserstoff, Elektrisch-erregter Wasserstoff, Ozon-Wasserstoff 583
Wasserstoffantimon, syn. starrer Antimonwasserstoff (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 143).
Wasserstoffarsen, fester Arsenwasserstoff 584
Wasserstoffbasen —
Wasserstoffbromid, Wasserstoffchlorid, Wasserstoffjodid s. Brom- Chlor- und Jodwasserstoff u. a. m.
Wasserstoffeisencyanür, syn. Ferrocyanwasserstoff (s. Bd. III, S. 88).
Wasserstofffeuerzeuge —
Wasserstoffgaslampen, syn. Wasserstofffeuerzeuge.
Wasserstoffhyperoxyd, Wasserstoffsuperoxyd, oxydirtes Wasser, Sauerstoffwasser 587
Wasserstoffkalium s. Kaliumwasserstoff Bd. IV, S. 298).
Wasserstoffkupfer s. Kupferwasserstoff.
Wasserstoffmetalle 599
Wasserstoffoxysulfion, Wasserstoffoxyphosphion —
Wasserstoffphosphor, syn. starrer Phosphorwasserstoff (s. Bd. VI, S. 470).
Wasserstoffsäuren, *Hydracides*, s. unter Säuren Bd. VII, S. 23.
Wasserstoffsalze —
Wasserstoffschwefel, syn. Wasserstoffpersulfid und Schwefelwasserstoff (s. Bd. VII, S. 702).
Wasserstoffselenid, Wasserstofftellurid, s. Selenwasserstoff und Tellurwasserstoff.
Wasserstoffsilicium —
Wasserstoffsuboxyd 600

Seite

Wasserstoffsulfid, syn. Schwefelwasserstoff (s. Bd. VII, S. 688).
Wasserstoffsupersulfid, syn. Wasserstoffschwefel (s. unter Schwefelwasserstoff Bd. VII, S. 702).
Wassertalk, syn. Brucit.
Wasserstoffwismuth s. Wismuthwasserstoff.
Wasserstoffzink s. unter Zinkwasserstoff.
Wau 600
Waugelb, Waulack s. unter Wau.
Wavellit, Devonit, Lasionit, Faserzeolith zum Theil, strahliger Hydrargillit, Striegisan, prismatisches Wavellin-Haloïd 602
Websterit, syn. Aluminit.
Wedgwood-Pyrometer s. unter Pyrometer Bd. VI, S. 713.
Wedgwood-Steingut s. unter Thonwaaren Bd. VIII, S. 791.
Weg, nasser und trockener —
Wegschnecken —
Wehrlit 603
Weichbrauneisenerz, syn. Lepidokrokit.
Weichbraunstein s. Braunstein.
Weicheisenkies, syn. Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340).
Weichfloss 603
Weichgewächs, syn. Silberglanz.
Weichharze s. unter Harze Bd. III, S. 817.
Weichmanganerz s. Braunstein.
Weichrotheisenerz, Rotheisenerz . . —
Weichsel —
Weichselmarmor —
Weichstein, syn. Topfstein (s. d. Art. Bd. VIII, S. 923).
Weichzerrennen —
Weide, Weidenbaum —
Weidenbitter 605
Weidenerde —
Weihrauch —
Wein —
Weinverbesserung 614
Schaumweine:
Champagnerweine 619
Obstweine 622
Wein, Untersuchung desselben, s. Weinuntersuchung S. 679.
Weinalkohol 623
Weinarsensäure, syn. Aetherarsensäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 216).
Weinbergschnecke —
Weinblume, Weinbouquet s. unter Wein.
Weinblumensäure, syn. Oenanthylige Säure (s. 2. Aufl. Bd. V, S. 660).
Weinbranntwein —
Weinchlorwasserstoffsäure —
Weine, gallisirte, s. unter Wein.
Weine, medicinische —
Weine, moussirende, s. Champagnerweine 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 942 u. unter Wein d. Bd. S. 619.

Seite
Weine. petiotisirte, s. unter Wein.
Weine, trockene, Sectweine 624
Weinen, Weinmachen oder Wienen, Klären —
Weinessig s. unter Essig 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 853.
Weingährung s. unter Gährung Bd. III, S. 222 ff. und unter Wein d. Bd. S. 608.
Weingeist, syn. Alkohol.
Weingeist, ätherhaltender, oder weingeisthaltender Aether, syn. Spiritus sulphurico-aetherus oder Liquor anodynus Hoffmanni (s. unter Aether 2. Aufl. Bd. I, S. 205).
Weingeist, alkoholisirter, Spiritus vini alcoholisatus —
Weingeist, aromatischer, s. unter *Spiritus abstractus* Bd. VIII, S. 102.
Weingeist, rectificirter und höchstrectificirter —
Weingeistfirnisse 625
Weingeistmesser, syn. Alkoholometer (s. d. Art.).
Weinhefe s. unter Wein.
Weinkernöl s. unter Weintrauben.
Weinkohlensäure, syn. Aetherkohlensäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 218).
Weinkomensäure, saures komensaures Aethyloxyd s. Aetherkomensäure 2. Aufl. Bd. I. S. 219.
Weinmekonsäure, saures mekonsaures Aethyloxyd s. Aethermekonsäure 2. Aufl. Bd. I, S. 210.
Weinmellithsäure, saures mellithsaures Aethyloxyd s. Aethermellithsäure 2. Aufl. Bd. I, S. 222.
Weinmethylensäure doppeltweinsaures Methyloxyd s. Methyloxydweinsäure Bd. V, S. 270.
Weinöl, Weinfuselöl, Drusenöl . . . 625
Weinöl —
Weinöl, leichtes s. unter Aetherol 2. Aufl. Bd. I, S. 223.
Weinöl, schwefelsäurefreies s. unter Aetherol 2. Aufl. Bd. I, S. 223.
Weinöl, schweres, syn. ätherschwefelsaures Aetherol (s. 2. Aufl. Bd. I. S. 223).
Weinöl, süsses s. unter Aetherol 2. Aufl. Bd. I, S. 223.
Weinöl, weinschwefelsaures, syn. ätherschwefelsaures Aetherol (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 223).
Weinölcamphor, syn. Aetherol (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 217).
Weinoxalsäure, syn. saures oxalsaures Aethyloxyd oder Aetheroxalsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 224).
Weinphosphorsäuren, saures phosphorsaures Aethyloxyd s. Aetherphosphorsäure 2. Aufl. Bd. I, S. 227.
Weinprobe Hahnemann's s. Hahnemann's Weinprobe Bd. III, S. 763.

Seite
Weinreben s. unter Weinstock.
Weinsäure, Weinsteinsäure, Tartrylsäure, Tartersäure, rechtsdrehende Weinsäure, oder Rechtsweinsäure, Tamarindensäure 626
Glycerinmonoweinsäure . . . 631
Glycerindiweinsäure —
Glycerinepidiweinsäure . . . 632
Glycerintriweinsäure —
Verwandlungen der Weinsäure:
1) Durch Wärme . . . —
2) Durch Elektrolyse . . 633
3) Durch Luft —
4) Durch Salpetersäure . —
5) Durch Schwefelsäure 634
6) Durch Chlor u. Brom —
7) Durch Phosphorsuperchlorid —
8) Durch Chlorwasserstoff 635
9) Durch Jodwasserstoff —
10) Durch Kalium und Natrium 636
11) Durch Manganoxyde —
12) Durch Chromsäure . —
13) Durch Bleihyperoxyd —
14) Durch Kupferoxyd . —
15) Durch leicht reducirbare Metalloxyde . . —
16) Durch Chloracetyl . 637
17) Durch Benzoësäure . 638
Anhang:
Metaweinsäure:
Metatartersäure, Amorphe Weinsäure 639
Metaweinsaures Ammoniumoxyd:
1) Neutrales Salz 640
2) Saures Salz —
Metaweinsaurer Baryt . . . —
Metaweinsaures Bleioxyd . . —
Metaweinsaures Kali —
Metaweinsaurer Kalk —
Metaweinsaure Magnesia . . 641
Metaweinsaures Natron . . . —
Metaweinsaures Natron-Kali . —
Weinsäureanhydrid, Unlösliche wasserfreie Weinsäure oder Weinsteinsäure, Tartrylsäureanhydrid . . . —
Weinsäureanhydrid, lösliches . . . 642
Weinsaure Salze, Tartrylsaure Salze, Tartrate —
Weinsaures Aethyloxyd, Weinsäureäther, Tartervinester . 644
Weinsaures Ammoniumoxyd:
1) Neutrales —
2) Saures Salz —
Weinsaures Amyloxyd . . . 645
Weinsaures Antimonoxyd . . —
1) Neutrales Salz —
2) Saures Salz —
Weinsaures Antimonoxyd-Ammoniumoxyd, Ammoniak-Brechweinstein 646
Weinsaurer Antimonoxyd-Baryt —

Seite
Weinsaures Antimonoxyd-Bleioxyd 646
Weinsaures Antimonoxyd-Kadmiumoxyd —
Weinsaures Antimonoxyd-Kali 647
Weinsaurer Antimonoxyd-Kalk —
Weinsaurer Antimonoxyd-Kalk mit salpetersaurem Kalk . —
Weinsaures Antimonoxyd-Lithion —
Weinsaures Antimonoxyd-Natron —
Weinsaures Antimonoxyd-Silberoxyd —
Weinsaurer Antimonoxyd-Strontian —
Weinsaurer Antimonoxyd-Strontian mit salpetersaurem Strontian 648
Weinsaures Antimonsäure-Kali —
Weinsaure-Arsenige Säure . —
Weinsäure-Arsenige Säure-Ammoniumoxyd —
Weinsaures Arsenigsäure-Kali —
Weinsaures Arsensäure-Kali . —
Weinsaurer Baryt —
Weinsaures Baryt-Kali . . . 649
Weinsaures Baryt-Natron . . —
Weinsaure Beryllerde —
Weinsaures Bleioxyd —
Weinsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd —
Weinsaures Bleioxyd-Kali . . 649
Weinsaure Borsäure —
Weinsaures Borsäure-Kali, Borsäureweinstein 650
Weinsaures Borsäure-Kali-Ammoniumoxyd —
Weinsaures Borsäure-Kali-Natron, Boraxweinstein . . . —
Weinsaurer Borsäure-Kalk . . —
Weinsaures Ceroxydul . . . —
Weinsaures Chromoxyd . . . —
Weinsaures Chromoxyd-Ammoniumoxyd —
Weinsaures Chromoxyd-Bleioxyd —
Weinsaures Chromoxyd-Kali —
Weinsaures Eisenoxyd . . . 651
Weinsaures Eisenoxyd-Ammoniumoxyd —
Weinsaures Eisenoxyd-Kali . —
Weinsaures Eisenoxydul . . 652
Weinsaures Kadmiumoxyd . —
Weinsaures Kali:
1. Neutrales Salz, neutraler Weinstein —
2. Saures Salz, Weinstein, Weinsteinrahm 653
Weinsaures Kali-Ammoniumoxyd —
Weinsaurer Kalk:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz 654
Weinsaures Kalk-Kali . . . 654
Weinsaures Kobaltoxydul . . —
Weinsaures Kupferoxyd: Neutrales Salz —
Weinsaures Kupferoxyd-Kali . 655
Weinsaures Kupferoxyd-Natron —
Weinsaures Lanthanoxyd . . —
Weinsaures Lithion:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
Weinsaures Lithion-Kali . . —
Weinsaures Lithion-Natron . —
Weinsaure Magnesia:
1. Neutrales Salz 656
2. Saures Salz —
Weinsaures Magnesia-Kali . —
Weinsaures Magnesia-Natron —
Weinsaures Manganoxyd . . —
Weinsaures Manganoxydul . —
Weinsaures Manganoxydul-Kali —
Weinsaures Methyloxyd:
1. Neutrales —
2. Saures —
Weinsaures Molybdänoxyd . —
Weinsaures Molybdänoxyd-Kali 657
Weinsaures Molybdänoxydul-Kali —
Weinsaure Molybdänsäure . —
Weinsaures Molybdänsäure-Kali —
Weinsaures Natron:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
Weinsaures Natron-Ammoniumoxyd —
Weinsaures Natron-Kali, Seignettesalz 658
Weinsaures Nickeloxydul . . —
Weinsaures Palladiumoxydul —
Weinsaures Quecksilberchlorid-Kali —
Weinsaures Quecksilberoxyd . —
Weinsaures Quecksilberoxyd-Ammoniumoxyd 659
Weinsaures Quecksilberoxyd-Kali —
Weinsaures Quecksilberoxydul —
Weinsaures Quecksilberoxydul-Kali —
Weinsaures Silberoxyd . . . 660
Weinsaurer Strontian: neutrales Salz —
Weinsaures Strontian-Ammoniumoxyd 661
Weinsaures Strontian-Kali . . —
Weinsaures Strontian-Natron —
Weinsaures Tantaloxyd-Kali . —
Weinsaures Telluroxyd . . . —
Weinsaures Thalliumoxyd . . —
Weinsaure Thonerde —
Weinsaure Thorerde —
Weinsaures Titanoxyd . . . 662
Weinsaures Uranoxyd . . . —

Seite
Weinsaures Uranoxyd - Antimonoxyd —
Weinsaures Uranoxydul . . —
Weinsaures Uranoxydul - Kali —
Weinsaures Vanadoxyd . . . 663
Weinsaure Vanadsäure . . . —
Weinsaures Wismuthoxyd . . —
Weinsaures Zinkoxyd . . . —
Weinsaures Zinnoxydul . . . 664
Neutrales weinsaures Zinnoxydul —
Weinsaure Zirkonerde . . . —
Weinschleimsäure, syn. Aetherschleimsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 234).
Weinschwefelkohlensäure, syn. Aethersulfokohlensäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 243).
Weinschwefelphosphorsäure, syn. Aetherschwefelphosphorsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 235).
Weinschwefelsäure, syn. Aetherschwefelsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 235).
Weinschweflige Säure —
Weinspiritus 665
Weinstein —
Weinstein, gereinigter, Weinsteinkrystalle, Weinsteinrahm 666
Weinstein der Zähne s. unter Zahn.
Weinstein, ammoniakalischer, auflöslicher, syn. neutrales weinsaures Kali-Ammoniumoxyd (s. S. 653).
Weinstein, auflöslicher, *Tartarus solubilis*, syn. neutrales weinsaures Kali (s. S. 652).
Weinstein, regenerirter 670
Weinstein, tartarisirter, *Tartarus tartarisatus*, syn. neutrales weinsaures Kali.
Weinstein, vitriolisirter, *Tartarus vitriolatus*, syn. neutrales schwefelfelsaures Kali.
Weinsteinäther, syn. weinsaures Aethyloxyd.
Weinsteinerde, geblätterte, *Terra foliata tartari*, syn. essigsaures Kali (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 925).
Weinsteinöl —
Weinsteinöl, brenzliches od. stinkendes —
Weinsteinrahm, syn. Cremor tartari, syn. für gereinigter Weinstein (s. S. 666).
Weinsteinrahm, auflöslicher, *Cremor tartari solubilis*, syn. Boraxweinstein (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 270 und 273).
Weinsteinsäure s. Weinsäure.
Weinsteinsäure, brenzliche s. Brenzweinsäure 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 440.
Weinsteinsalz, *Sal tartari* 671
Weinsteinsalz, wesentliches, *Sal essentiale tartari*, syn. Weinsäure (s. S. 626) —
Weinsteinsalztinctur, syn. Kalitinctur, *Tinctura salina* (s. Bd. IV, S. 255).
Weinsteinspiritus, brenzlicher . . . —

Seite
Weinsteintinctur s. Weinsteinsalztinctur.
Weinstock 671
Weintraube, Traube 674
Weintraubenkerne 677
Weintraubensäure, syn. saures traubensaures Aethyloxyd oder Aethertraubensäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 263).
Weinuntersuchung 679
Weinweinsäure, syn. saures weinsaures Aethyloxyd oder Aetherweinsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 266).
Weiss, spanisches 684
Weissarseniknickel oder Weissarsennickel s. Weissnickelkies.
Weissbier s. unter Bier 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 1036.
Weissblech —
Weissbleierz, syn. Cerussit.
Weissbrühe, Gerberbrühe, Gerberfett oder Degras s. Bd. IV, S. 803 u. 808 und 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 384.
Weissbuche s. Buche, weisse, 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 549.
Weisseisen, geweisstes oder gefeintes Eisen, Weissmachen, Raffiniren od. Feinen des Roheisens s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1053.
Weisseisen, syn. grelles Roheisen.
Weisserz s. Eisenspath 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 638.
Weisserz —
Weisses Nichts, Nihilum album s. Zinkoxyd.
Weissfeuer —
Weissgerberei 685
Weissglühen s. unter Glühen Bd. III, S. 631.
Weissgold —
Weissgolderz, syn. Gediegen - Tellur (s. Bd. VIII, S. 526).
Weissgültigerz 686
Weissian, syn. Skolezit.
Weissigit —
Weissit —
Weisskraut, syn. Brassica oleracea (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 339).
Weisskupfer —
Weisskupfer, syn. Domeykit (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 483).
Weisskupfereisenkies s. Weisskupfererz.
Weisskupfererz, Weisskupfereisenkies, Kupfereisenkies —
Weissliegendes u. Grauliegendes . . 687
Weissloth oder weisses Loth . . . —
Weissmachen oder Feinen —
Weissmetall —
Weissnickelerz, syn. Weissnickelkies.
Weissnickelkies —
Weissöl 688
Weissofen —
Weisssieden —
Weissspiessglanzerz, syn. Valentinit.

Seite
Weissstein, Granulit, Leptinit . . . 688
Weisssylvanerz, syn. Sylvanit.
Weisstellur, syn. Sylvanit.
Weisstellurerz, syn. Sylvanit.
Weizen 689
Aschen-Zusammensetzung . . . 691
Wellenkalk 697
Weltauge oder Hydrophan —
Welter's Bitter, syn. Trinitrophenylsäure (s. unter Phenylsäure Bd. VI, S. 105).
Welter's Sicherheitsröhren s. unter Sicherheitsröhren Bd. VIII, S. 853.
Weltzienit —
Werkblei —
Wermuthbitter, syn. Absinthin . . . —
Wermuthöl 698
Wermuthsäure 699
Wernerit, Mejonit, Skapolith, Nuttalith, Ekebergit, Arktizit, Tetraklasit, Gabbronit, Fuscit, pyramidaler Elaïnspath, Glaukolith, Paranthine, *Hyacinthe blanche de la Somma*, Algerit, Stroganowit, Wilsonit, Chelmsfordit, Micarellit, Atheriastit, Paralogit —
Wernerit, dichter und muschliger . 700
Wesentliche Oele, Olea essentialia, syn. für ätherische od. flüchtige Oele (s. Bd. V, S. 637).
Wetter —
Wetzschiefer —
Wetzsteine —
Whewellit —
Whisky —
Whitneyit, Darwinit, Arsenikkupfer . 701
Wichse:
a. Stiefelwichse —
b. Möbelnwichse 704
c. Fussbodenwichse —
Wichtyn, syn. Wichtisit.
Wichtisit, Wichtyn 705
Wicken s. Vicia.
Widmannstädt'sche Figuren 706
Wiederbeleben, Revivicatio —
Wienergrün —
Wienerkalk —
Wienerlack —
Wiener Metall, violettes —
Wiener Pulver —
Wienerroth —
Wiener Trank —
Wienerweiss 707
Wiesenbocksbart, syn. Tragopogon (s. Bd. VIII, S. 974).
Wiesenerz, syn. Raseneisenstein (s. Bd. VI, S. 808).
Wiesengrün, syn. Wassergrün.
Wiesenklee, syn. Trifolium pratense (s. Bd. VIII, S. 1026).
Wiesenmergel —
Wiesenwolle, syn. Eriophorum vaginatum L. (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 820).
Wieserit, richtiger Wiserit (s. d. Art.).

Seite
Wilhelmit, syn. Willemit.
Willemit, Wilhelmit, Wiliamit, Willelmine, Hebetin, rhomboëdrischer Hebetin, brachytyper Zinkbaryt . 707
Willerstahl, Wilderstahl 708
Williamit s. Willemit.
Williamsit s. Serpentin.
Willuit, richtiger Wiluit (s. d. Art.)
Wilsonit s. Wernerit.
Wiluit s. Vesuvian Bd. IX, S. 273.
Windkugel, Aeolipile, Dampfkugel . —
Windöfen s. Oefen Bd. V, S. 629 ff.
Wintergreenöl, Wintergreen-oil, syn. Gaultheriaöl (s. Bd. III, S. 404).
Winterrindenöl 709
Wirkungskreis, elektrischer, od. elektrische Atmosphäre —
Wiserit —
Wismuth —
Wismuth, Erkennung u. Bestimmung 713
Wismuth, natürliches, Wismut, gediegen Wismuth, octaëdrisches Wismuth, Aschblei, Markasit, Bismuth 715
Wismuthamalgam s. unter Amalgam 2. Aufl. Bd. I, S. 651.
Wismuthasche, Cinis bismuthi s. unter Wismuthoxyd S. 730.
Wismuthbeize 717
Wismuthbleierz, syn. Schapbachit (s. Bd. VII, S. 291).
Wismuthblende s. Eulytin.
Wismuthblüthe s. Wismuthocher.
Wismuthblumen, *Flores bismuthi* s. Wismuthoxyd S. 731.
Wismuthbromide —
Wismuthbromür:
Zweifach-Bromwismuth . . . —
Wismuthbromid:
Dreifach-Bromwismuth . . . —
Wismuthbutter, syn. Wismuthchlorid (s. S. 719).
Wismuthchloride 718
Wismuthchlorür:
Einfach-Chlorwismuth . . . —
Wismuthchlorid:
Dreifach-Chlorwismuth, Wismuthbutter 719
Wismuthbisoxychlorid, zweifach-basisches Wismuthchlorid —
Ammonium-Wismuthchlorid . [illegible]
Kalium-Wismuthchlorid . . . [illegible]
Natrium-Wismuthchlorid . . —
Wismuthchlorselenid s. unter Wismuthchlorid.
Wismnthcyanid —
Wismutherze —
Wismuthfahlerz s. Wittichenit.
Wismuthfluorid —
Wismuthglätte, syn. geschmolzenes Wismuthoxyd.
Wismuthglanz, Bismuthin, nadelförmiger und prismatischer Wismuthglanz, Schwefelwismuth —

Seite
Wismuthgold, Bismuthaurit 722
Wismuthgold, natürliches —
Wismuthgraupen —
Wismuthhyperoxyd s. unter Wismuthoxyd S. 734.
Wismuthjodide 723
Wismuthjodid:
Dreifach-Jodwismuth —
Wismuthbisoxyjodid 724
Ammonium-Wismuthjodid . —
Barium-Wismuthjodid . . . 725
Calcium-Wismuthjodid . . . —
Kalium-Wismuthjodid . . . —
Magnesium-Wismuthjodid . . —
Natrium-Wismuthjodid . . . —
Zink-Wismuthjodid 726
Wismuthjodosulfuret s. S. 724.
Wismuthit s. Wismuthspath.
Wismuthkobalt s. Wismuthkobalterz.
Wismuthkobalterz, Wismuthkobalt, Wismuthkobaltkies, Kerstenit . . —
Wismuthkobaltkies s. Wismuthkobalterz.
Wismuthkupfererz s. Wittichenit.
Wismuthlegirungen —
Wismuthnickelkies s. Saynit.
Wismuthniederschlag s. *Bismuthum präcipitatum* s. basisch-salpetersaures Wismuthoxyd.
Wismuthocher, Wismuthocker, Wismuthblüthe, Wismuthoxyd . . . 730
Wismuthoxychlorides. unter Wismuthchlorid.
Wismuthoxyde —
Wismuthoxydul 731
Wismuthoxyd —
Wismuthsäure 732
1. Rothes Wismuthsäuremonohydrat 733
2. Braunes Wismuthsäurebihydrat —
Wismuthsaure Wismuthoxyde:
1. Dreifach - wismuthsaures Wismuthoxyd 734
2. Zweifach - wismuthsaures Wismuthoxyd —
3. Einfach-wismuthsaures Wismuthoxyd, Wismuthsuperoxyd —
4. Purpurfarbiges Wismuthoxyd-Kali 736
5. Ein-drittelsaures wismuthsaures Wismuthoxyd . . . —
Wismuthoxydhydrat s. S. 732.
Wismuthoxydsalze —
Wismuthoxyjodid s. S. 724.
Wismuthoxyl 738
Wismuthphosphoret s. Phosphorwismuth unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 297.
Wismuthpräcipitat, Weisser Wismuthpräcipitat, *Bismuthum praecipitatum* s. *Bism. praec. album*, syn. basisch-salpetersaures Wismuthoxyd (s. Bd. VII, S. 176).
Seite
Wismuthradicale, organische . . . 738
Wismuthtriäthyl:
Bistriäthyl, Triäthylbismuthin —
Wismuthäthyl:
Bisäthyl, Aethylbismuthin . . 739
Wismuthäthylchlorür 740
Wismuthäthyljodür —
Wismuthrhodanür s. Wismuthsulfocyanid.
Wismuthsäure und Wismuthsäurehydrat s. S. 732 u. 733.
Wismuthschwefelcyan s. Wismuthsulfocyanid.
Wismuthselenid, Dreifach-Selenwismuth —
Wismuthsilber, Wismuthsilbererz, syn. Schapbachit (s. Bd. VII, S. 291, vgl. auch unter Wismuthlegirungen, Wismuth u. Silber S. 728.
Wismuthspath, Bismutit, Wismuthit, kohlensaures Wismuth 741
Wismuthspiegel, syn. Tellurwismuth.
Wismuthsuboxyd s. S. 730.
Wismuthsulfide —
Wismuthsulfür:
Wismuthbisulfid, Zweifach-Schwefelwismuth 742
Wismuthsulfid:
Wismuthtersulfid, Dreifach-Schwefelwismuth —
Wismuthsulfocyanid, Wismuthrhodanid 743
Wismuthsulfokakodyl, Wismuthkakodylsulfid s. unter Arsenradicale, org. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 285.
Wismuthsuperoxyd s. unter Wismuthoxyd S. 734.
Wismuthtelluriet —
Wismuthwasserstoff —
Wismuthweiss, syn. basisch-salpetersaures Wismuthoxyd (s. Bd. VII, S. 176).
Wismuthyl —
Withamit, Withamsit —
Withamsit, syn. Withamit.
Witherit, kohlensaurer Baryt, barytischer Nadelspath, diprismatischer Hal-Baryt 744
Wittichenit, Wittichit, Wismuthkupfererz, Kupferwismutherz, Kupferwismuthglanz, Wismuthfahlerz . . 744
Wittichit, syn. Wittichenit.
Wittingit 745
Wodanium —
Wodankies s. Wodanium.
Wöhlerit —
Wölchit, Antimonkupferglanz, Kupferantimonglanz, prismatoidischer Kupferglanz, prismatoidischer Dystomglanz 746
Wörthit —
Wolchonskoit —
Wolf, Mass, Guss, Luppe 747
Wolfart, syn. Wolframit.

Seite
Wolfert, syn. Wolframit.
Wolfram, Wolframmetall od. Wolframium 747
Wolfram, Erkennung und Bestimmung 748
Wolfram, natürliches, syn. Wolframit.
Wolframblau 752
Wolframbleierz, syn. Stolzit.
Wolframbromide —
Wolframbromid:
Bromwolfram, Zweifach-Bromwolfram —
Wolframbromidsuperbromid:
Zweiundeinhalbfach-Bromwolfram —
Wolframperbromid:
Dreifach-Bromwolfram 753
Wolframoxybibromid:
Wolframsaures Zweifach-Wolframperbromid —
Wolframbioxybromid:
Zweifach-wolframsaures Wolframperbromid —
Intermediäres Wolframoxybromid:
Wolframsaures Wolframoxyd mit Wolframbromidsuperbromid —
Wolframbronze —
Wolframchloride 754
Wolframperchlorid:
Wolframtrichlorid —
Wolframchloridsuperchlorid:
Intermediäres Wolframchlorid 755
Wolframchlorid:
Zweifach-Chlorwolfram 756
Wolframoxybichlorid:
Wolframacibisuperchlorid, wolframsaures Wolframperchlorid —
Wolframbioxychlorid:
Wolframbisacisuperchlorid, zweifach-wolframsaures Wolframperchlorid, gelbes Wolframoxychlorid 757
Wolframerze —
Wolframfluoride —
Ammonium-Wolframperfluorid mit wolframsaurem Ammoniumoxyd:
1. Neutrales Salz 758
2. Basisches Salz —
3. Saures Salz —
Kalium-Wolframperfluorid mit wolframsaurem Kali:
1. Neutrales Salz 758
2. Saures Salz 759
Kupferwolframperfluorid mit wolframsaurem Kupferoxyd —
Natrium-Wolframperfluorid mit wolframsaurem Natron . . —
Zinkperfluorid mit wolframsaurem Zinkoxyd —
Wolframit, Wolfram, Wolfart, Wolfert, Wolfrig, Eisenscheel, prismatisches Scheelerz 760

Seite
Wolframjodide 761
Wolframkieselsäure, Silicowolframsäure —
Wolframkieselsaures Ammoniumoxyd:
1. Neutrales Salz 762
2. Saures Salz —
Wolframlegirungen —
Wolframnitretamide 764
Wolframnitrete, Stickstoffwolfram s. d. Art. Bd. VIII, S. 305 und unter Wolframnitretamide.
Wolframocher, Wolframsäure, natürliche, Scheelsäure 765
Wolframoxybromid s. unter Wolframbromide.
Wolframoxychlorid s. unter Wolframoxyde.
Wolframoxydblau s. blaues Wolframoxyd unter Wolframoxyde.
Wolframoxyde 766
Wolframoxyd:
Braunes Wolframoxyd, Wolframsuboxydul —
Wolframsaures Wolframoxyd:
Blaues Wolframoxyd, Wolframsuboxyd —
Wolframsaures Wolframoxyd-Kali 767
Wolframsaures Wolframoxyd-Lithion —
Wolframsaures Wolframoxyd-Natron —
Wolframsaures Biwolframoxyd-Natron 768
Wolframphosphid, Wolframphosphoride s. unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 297.
Wolframradicale, organische . . . —
Wolframsäure, Scheelsäure, Tungsteinsäure 769
Wolframsäure, natürliche, syn. Wolframocher.
Wolframsaure Salze, Scheelsaure Salze, Wolframate, Tungstate . . . 771
1. Die gewöhnliche Wolframsäure —
2. Parawolframsäure —
3. Metawolframsäure 772
4. Isowolframsäure —
5. Polywolframsäure —
Wolframsaure Salze —
Wolframsaures Aethyloxyd . 774
Wolframsaures Ammoniumoxyd:
1. Neutrales Salz —
2. Anderthalb-saures Salz —
3. Siebendrittel-saures Salz —
4. Vierfach-saures Salz . . . 775
5. Zwei-einhalbfach-saures Salz —
Wolframsaurer Baryt:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz 776

Seite

Wolframsaures Baryt-Natron 776
Wolframsaures Bleioxyd:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
Wolframsaures Chromoxyd:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
Wolframsaures Eisenoxyd . —
Wolframsaures Eisenoxydul . 777
Wolframsaures Eisenoxydul mit zinnsaurem und kieselsaurem Eisenoxydul —
Wolframsaures Kadmiumoxyd —
Wolframsaures Kadmiumoxyd-Ammoniumoxyd —
Wolframsaures Kali:
1. Wasserhaltendes neutrales Salz —
2. Wasserfreies neutrales Salz 778
3. Saures Salz —
Wolframsaurer Kalk 779
Wolframsaures Kobaltoxydul —
Wolframsaures Kupferoxyd . —
Wolframsaures Lithion:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
Wolframsaure Magnesia . . 780
Wolframsaures Magnesia-Ammoniumoxyd —
Wolframsaures Manganoxydul —
Wolframsaures Manganoxydul-Eisenoxydul —
Wolframsaures Molybdänoxyd 781
Wolframsaures Natron:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
3. Drittelhalb-saures Salz 783
4. Anderthalb-saures Salz —
5. Zweifach-saures Salz . —
Wolframsaures Natron-Ammoniumoxyd —
Fünfzwölftel-saure Salze . —
Wolframsaurer Natron-Baryt s. S. 776.
Wolframsaures Natron-Kali:
Fünfzwölftel-saure Salze . 784
Wolframsaures Nickeloxydul . —
Wolframsaures Quecksilberoxyd:
1. Basisches Salz —
2. Saures Salz —
Wolframsaures Quecksilberoxyd-Ammoniumoxyd . . —
Wolframsaures Quecksilberoxydul —
Wolframsaures Silberoxyd . —
Wolframsaures Silberoxydul . —
Wolframsaurer Strontian:
1. Neutrales Salz 785
2. Saures Salz —
Wolframsaure Thonerde . . —
Wolframsaure Thorerde . . —
Wolframsaures Uranoxyd . . —

Seite

Wolframsaures Uranoxydul . 785
Wolframsaures Vanadoxyd . —
Wolframsaure Yttererde . . —
Wolframsaures Zinkoxyd . . —
Wolframsaures Zinkoxyd-Ammoniumoxyd —
Wolframsaures Zinnoxyd . . 786
Metawolframsäure:
Lösliche Modification der Wolframsäure —
Metawolframsaure Salze . . —
Metawolframsaures Aethyloxyd 787
Metawolframsaures Ammoniumoxyd 788
Metawolframsaures u. salpetersaures Ammoniumoxyd . . —
Metawolframsaurer Baryt . . —
Metawolframsaure Beryllerde 789
Metawolframsaures Bleioxyd —
Metawolframsaures Ceroxydul —
Metawolframsaures Didymoxyd —
Metawolframsaures Eisenoxyd —
Metawolframsaures Eisenoxydul —
Metawolframsaures Kadmiumoxyd —
Metawolframsaures Kali . . —
Metawolframsaurer Kalk . . 790
Metawolframsaures Kobaltoxydul —
Metawolframsaures Kupferoxyd —
Metawolframsaures Lanthanoxyd —
Metawolframsaures Lithion . —
Metawolframsaure Magnesia —
Metawolframsaures Manganoxydul —
Metawolframsaures Natron . —
Metawolframsaures Nickeloxydul —
Metawolframsaures Quecksilberoxydul —
Metawolframsaures Silberoxyd —
Metawolframsaurer Strontian 791
Metawolframsaure Thonerde . —
Metawolframsaures Zinkoxyd —
Wolframstahl s. unter Wolframlegirungen S. 763.
Wolframsulfide, Scheelsulfide . . . —
Wolframsulfid:
Wolframbisulfid, Zweifach-Schwefelwolfram, Wolframsulfuret —
Wolframpersulfid:
Wolframsupersulfid, Wolframtersulfid, Dreifach-Schwefelwolfram, Sulfowolframsäure —
Ammonium-Sulfowolframiat . 792
Barium-Sulfowolframiat . . —
Blei-Sulfowolframiat —
Calcium-Sulfowolframiat . . 793
Cer-Sulfowolframiat —

Seite
Eisen-Sulfowolframiat . . . 793
Gold-Sulfowolframiat —
Kadmium-Sulfowolframiat . —
Kalium-Sulfowolframiat . . . —
Kobalt-Sulfowolframiat . . . —
Kupfer-Sulfowolframiat . . . —
Magnesium-Sulfowolframiat . —
Mangan-Sulfowolframiat . . —
Natrium-Sulfowolframiat . . 794
Nickel-Sulfowolframiat . . . —
Platin-Sulfowolframiat . . . —
Quecksilber-Sulfowolframiat . —
Silber-Sulfowolframiat . . . —
Strontium-Sulfowolframiat . —
Wismuth-Sulfowolframiat . . —
Zink-Sulfowolframiat —
Zinn-Sulfowolframiat —
Wolfsbergit, Kupferantimonglanz . . —
Wolfsfussöl —
Wolfsmilch, syn. Euphorbia Cyparissias L. (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 953).
Wolfsöfen, Stücköfen 795
Wolkenachat —
Wollastonit, Kalkaugit, Tafelspath, Schaalstein, Kieselkalkspath, Grammit, prismatischer Augitspath, tetartiner Photolith —
Wolle, philosophische 796
Wolle, thierische —
Wollgras, syn. Eriophorum vaginatum L. (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 820).
Wolnyn, syn. Baryt (s. 2. Aufl. Bd. II, 1, 679).
Wolverlei 799
Wongshy, Wongsky; Chinesische Gelbschoten —
Wonnegas oder Lustgas, syn. Stickstoffoxydul (s. Bd. VIII, S. 306).
Woodoil s. Woodöl.
Woodöl, Holzöl, Capivi-Balsam, Gurjun-Balsam, Gwegun-Balsam . . 800
Woorara, Woorali, Wourali, syn. Curare (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 271).
Wootz 803
Woulf'scher Apparat 805
Wucherblume, Chrysanthemum segetum L., s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 11.
Würfelerz, Pharmakosiderit, hexaëdrischer Lirokon-Malachit . . . 806
Würfelsalpeter, Nitrum cubicum, syn. für salpetersaures Natron (s. Bd. VII, S. 162).
Würfelschiefer s. unter Thonschiefer.
Würfelspath, syn. Anhydrit.
Würfelstein, syn. Boracit.
Würfelzeolith, syn. Chabacit und Analcim.
Würze 807
Wüstensalz, syn. Steppensalz s. Steinsalz.
Wulfenit, Gelbbleierz, Bleigelb, gelber Bleispath, Molybdänbleispath, molybdänsaures Blei, pyramidaler Bleibaryt, Bleimolybdat 807
Wundererde, sächsische s. Eisensteinmark.
Wundersalz, oder Glauber's Wundersalz 808
Wunderwerk, chemisches —
Wurmmoos —
Wurmsamen 809
Wurmsamenbitter 810
Wurmsamenöl —
Derivate des Wurmsamenöls . . 812
Cinaeben:
Cinaeben-Jodwasserstoff . . —
Cinaebencamphor 813
Cynen —
Cinaephen —
Cinaephan —
Cinaephon 814
Cinaerol —
Wurstfettsäure s. unter Wurstgift S. 816.
Wurstgift —
Wurst- oder Puddingsteine 817
Wurtzit —
Wurzelsüss —

X.

Xanthamid 818
Xanthamylamid —
Xanthamylsäure von Balard, syn. Amyloxydsulfokohlensäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 800).
Xanthamylsäure-Aether und Xanthamylsäure-Amyläther s. u. Amyloxydsulfokohlensäure 2. Aufl. Bd. I, S. 800 u. 801.
Xanthan 819
Xanthanmetalle, Xanthanüre s. unter Xanthanwasserstoffsäure S. 821.
Xanthanwasserstoff, Persulfocyansäure, Ueberschwefelblausäure oder Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure, Hydrobisulfocyansäure; geschwefelte Schwefelblausäure —
Blei-Xanthanür 821
Xantharin und Xanthurin 822
Xantheïn —
Xanthelen —
Xanthen, Xanthensulfid —
Xanthicoxyd, syn. Xanthin von Marcet.
Xanthil —
Xanthin, Xanthicoxyd, Xanthoxyd . —
Chlorwasserstoff-Xanthin . . 826
Salpetersaures Xanthin . . . —
Schwefelsaures Xanthin . . . —
Xanthin von Unger 827
Xanthin —
Xanthin, syn. Blumengelb —

Seite
Xanthindenoxyd von Berzelius . 827
Xanthingas —
Xanthinocarpin —
Xanthinsäure von Couërbe, syn. Xanthogensäure (s. Aethersulfokohlensäure 2. Aufl. Bd. I, S. 243).
Xanthinspath, syn. Wulfenit.
Xanthit —
Xanthitan —
Xanthobetinsäure 828
Xanthochymus —
Xanthocystin —
Xanthogen —
Xanthogen von Hope 829
Xanthogenamid, syn. Xanthamid.
Xanthogenöl —
Xanthogensäure —
Xanthogensäuren —
Xanthoglobulin —
Xanthokobaltsalze 830
Xanthokobaltochlorid . . 831
Xanthokobaltchlorid-Goldchlorid —
Xanthokobalt-Platinchlorid . —
Xanthokobaltchlorid-Quecksilberchlorid —
Xanthokobaltferrocyanid . . —
Oxalsaures Xanthokobaltoxyd 832
Salpetersaures Xanthokobaltoxyd —
Schwefelsaures Xanthokobaltoxyd —
Xanthokon 833
Xantholein —
Xantholeïn —
Xanthomethylsäure, syn. Methyloxydsulfokohlensäure (s. Bd. V, S. 269).
Xanthonsäure, syn. Xanthogensäure (s. Aethersulfokohlensäure 2. Aufl. Bd. I, S. 243).
Xanthopensäure —
Xanthophenylsäure —
Xanthophyll, syn. Blattgelb (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 10).
Xanthophyllit —
Xanthopikrit, Xanthopikrin —
Xanthoproteïnsäure 835
Xanthopyrit, syn. Schwefelkies.
Xanthorhamnin —
Xanthorrhoeaharz —
Xanthorthit —
Xanthosiderit —
Xanthotannsäure 836
Xanthoxyd oder Xanthicoxyd, syn. Xanthin von Marcet (s. S. 822).
Xanthoxylen —
Xanthoxylin —
Xanthoxylin von Staples s. unter Xanthoxylum.
Xanthoxylum 837
Xanthüre —
Xanthurin —
Xanthuringas, syn. Xanthingas (s. S. 827).

Seite
Xenolith 837
Xenotim, Ytterspath, phosphorsaure Yttererde, Yttrophosphat, Ytterit, Castelnaudit, orthotomer Ytterspath, pyramidaler Retinbaryt —
Xenylamin 838
Chlorwasserstoff-Xenylamin . —
Salpetersaures Xenylamin . . 839
Schwefelsaures Xenylamin . —
Chlorwasserstoff - Diäthyl-Xenylamin-Platinchlorid . —
Bromwasserstoff - Diäthyl-Xenylamin —
Jodwasserstoff-Diäthyl-Xenylamin —
Xenylendiamin —
Xerasit 840
Xilit s. Xylit.
Xilopal s. Xylopal.
Xuthen, Xuthensulfid —
Xylen, syn. Xylol.
Xylenyl, syn. für Xylyl.
Xylenylalkohol, syn. Xylylalkohol.
Xylenylamin, syn. Xylidin.
Xylenylchlorür, Xylenylcyanür, syn. Chlorxylol und Cyanxylol (s. unter Xylol S. 848).
Xylenylwasserstoff, syn. Xylol.
Xylidamin, syn. Xylidin.
Xylidin, Xylidamin, Xylylamin, Xylenylamin —
Chlorwasserstoff-Xylidin-Platinchlorid —
Schwefelsaures Xylidin . . . —
Xylit v. Weidmann u. Schweizer, Lignon v. L. Gmelin, Formosal v. Kane 841
Abkömmlinge von Xylit:
Xylitnaphta 843
Xylitöl —
Xylitharze —
Xylit 844
Xylitchloral s. unter Xylit, Zersetzung durch Chlor S. 842.
Xylitharze, Xylitnaphta, Xylitöl } s. unter Xylit, Zersetzungsproducte S. 843.
Xylitsäure —
Xylobalsamum —
Xylochloerinsäure 845
Xylochlor —
Xylodisches Durerz, syn. für Holzzinn oder Kornisch-Zinnerz (s. Zinnerz).
Xyloïd —
Xyloidin, Pyroxam, Nitramidin, Nitrostärkmehl, Salpetersaure Stärke —
Anhang:
Lösliches Xyloidin, Isosalpetersaure Stärke 847
Xyloidinsäure s. unter Xyloidin S. 846.
Xylokryptit —
Xylol, Xylylwasserstoff, Xylen, Xylenylwasserstoff —

Seite

Chlorxylol:
Xylenylchlorid 848
Cyanxylol:
Xylenylcyanür —
Nitroxylol:
Nitroxylen, Nitroxylylwasserstoff, Xylenylnitrür . . . —
Sulfoxylolsäure:
Sulfoxylensäure, Xylolschwefelsäure, Xylenylschweflige Säure, schwefligsaures Xylol oder Xylenyl —
Xylolith, syn. Bergholz (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 963).
Xylone, gechlorte 849
Xylopal, syn. Holzopal.
Xyloretin —
Xylosteum —
Xylotil, syn. Bergholz (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 963).
Xylyl 850
Xylylalkohol, Xylenylalkohol . . . —
Xylylamin, syn. Xylidin S. 840.
Xylylwasserstoff, syn. Xylol.
Xythanwasserstoff —

Y.

Yabicoja 851
Yamswurzel —
Yanolith, Yantholith, syn. Axinit.
Yellowmetal, Gelbmetall —
Yenit, syn. Lievrit.
Yerba Maté, Paraguay-Thee . . . —
Ypadupflanze, syn. für Coca (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 123).
Ysop, Yssop, Hyssop —
Ytterbit, syn. Gadolinit.
Yttererde, Yttererdesalze, syn. Yttriumoxyd, Yttriumoxydsalze.
Yttererde, phosphorsaure, syn. Xenotim.
Ytterflussspath, syn. Yttrocerit.
Yttergranat 852
Ytterit, syn. Gadolinit.
Ytterotantalit, syn. Yttrotantalit.
Ytterspath, syn. Xenotim.
Ytterstein, syn. Gadolinit.
Yttertantal, syn. Yttrotantalit.
Yttertantalit, syn. Yttrotantalit.
Yttrit, syn. Gadolinit.
Yttrium 853
Yttrium, Erkennung und Bestimmung 854
Yttriumboronfluorid 855
Yttriumbromid, Bromyttrium . . . —
Yttriumchlorid, Chloryttrium . . . 856
Yttriumfluorid, Fluoryttrium —
Yttriumjodid, Jodyttrium —
Yttriumoxyd, Yttererde —
Yttriumoxydhydrat, Yttererdehydrat 858
Yttriumoxydsalze, Yttererdesalze . . —
Yttriumphosphoret s. Phosphoryttrium unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 297.
Yttriumseleniet 859
Yttriumsiliciumfluorid —
Yttriumsulfocyanid, Schwefelcyanyttrium, Yttriumrhodanid —
Yttriumsulfuret, Schwefelyttrium . . —
Yttrocalcit, syn. Yttrocerit.
Yttrocererit, syn. Yttrocerit.
Yttroceriocalcit, syn. Yttrocerit.
Yttrocerit, Yttrocererit, Yttroceriocalcit, Yttrocalcit, Flussyttrocalcit, pyramidales Cererbaryt, Ytterflussspath —
Yttrocolumbit, syn. Yttrotantalit.
Yttroilmenit, syn. Semarskit.
Yttrophosphat 860
Yttrotantal, syn. Yttrotantalit.
Yttrotantalit, Ytterotantalit, Yttrotantal, Yttertantal —
Yttrotitanit, Keilhauit —
Yu 861

Z.

Zacotinga —
Zähne, Weinstein derselben, s. den Art. Speichelsteine Bd. VIII, S. 89.
Zähne, Zahngewebe —
Zahnbein und Cement . . . 862
Zähnkohle 863
Zaffer, syn. Safflor oder Kobaltsaflor (s. Bd. VII, S. 49).
Zahnbein s. unter Zähne.
Zahnkitt 864
Zahnschmelz s. unter Zähne.
Zahntürkis —
Zala, syn. Borax.
Zambonische Säule s. unter Elektricität 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 710.
Zamtit —
Zangen —
Zanthopicrin, Zanthopicrit, syn. Xanthopicrit (s. Bd. IX, S. 834).
Zapfenlagermetall 866
Zaspis, syn. Dassipis (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 376).
Zaunrübe s. *Bryonia alba* u. *Br. dioica* 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 544.
Zaunwicke s. *Vicia dumetorum* s. Bd. IX, S. 276.
Zeagonit, Abracit, Phillipsit . . . —
Zeasit 867
Zechstein —
Zechsteindolomit —
Zechsteinformation —
Zedoarin —
Zeichen, chemische —
Zeichendinte 869
Zeichenschiefer, Zeichnenschiefer, schwarze Kreide —
Zeilanit s. Spinell, schwarzer, oder Pleonast.
Zeilithoïd, syn. Getreidestein oder Bierstein (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, S. 1096).

Seite
Zeiodelit 869
Zeïn —
Zeitlose s. *Colchicum autumnale* (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 152).
Zellen, thierische, künstliche . . . 870
Zellenapparat, syn. Trogapparat (s. Bd. VIII, S. 1032).
Zellenkalk, syn. Rauhkalk
Zellenquarz —
Zellensäure, syn. Cellulinsäure (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 856).
Zellensubstanz s. Zellsubstanz.
Zellgewebe, thierisches, Bindegewebe 871
Zellkies, syn. Strahlkies (s. Bd. VIII, S. 340).
Zellsubstanz, vegetabilische, syn. Pflanzenzellsubstanz (s. Bd. VI, S. 168).
Zeltchen, *Rotulae*, *Tablettes* s. unter Tabulae Bd. VIII, S. 465.
Zeolith, syn. Natrolith.
Zeolith, dichter 875
Zeolith, halbkugliger, syn. Botryolith.
Zeolith, körniger —
Zeolith, prismatischer, syn. Natrolith.
Zeolith, rother, syn. Aedelforsit.
Zeolith, schwarzer, syn. Gadolinit.
Zeolith von Hälleflinta, syn. Apophyllit.
Zeolith, vulcanischer, syn. Perlstein (s. unter Pechstein Bd. VI, S. 109).
Zeolithe —
Zeolitherde —
Zeotinsalze, syn. Natronsalpeter.
Zererin, syn. Allanit.
Zerfallen —
Zerfliessen, Zerfliessliche Körper s. Deliquesciren und deliquescirende Körper 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 387.
Zerknistern, syn. Verknistern oder Abknistern (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 14).
Zerlassen —
Zerlegen, syn. Zersetzen.
Zerrennschmiede s. unter Eisen, kohlenstoffhaltendes, Gewinnung, 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 1054, 1056 ff.
Zersetzen, Zersetzungsproducte s. unter Verwandtschaft d. Bd. S. 232 ff.
Zersetzungstafeln, syn. Verwandtschaftstafeln s. unter Verwandtschaft d. Bd. S. 244.
Zerumbetwurzel 876
Zeugdruck —
Zeuxit 890
Zeylanit, syn. Pleonast und Nosean.
Zibeth —
Zickerde 891
Ziegelerz —
Ziegelsteine s. unter Thonwaaren Bd. VIII, S. 802.
Ziegelsteinöl, *Oleum latericium*, syn. Philosophenöl (s. Bd. VI, S. 225).

Seite
Ziegelthee, Backsteinthee, s. unter Thee Bd. VIII, S. 647.
Ziegenbarteiche oder Ziegeneiche . 891
Ziegenmilch s. unter Milch Bd. V, S. 280.
Ziegensäure, syn. Capronsäure.
Ziegentalg —
Zieger —
Zimmt s. Zimmtrinde.
Zimmt, weisser s. Canella alba 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 726.
Zimmtbenzilläther, syn. Cinnameïn (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 47).
Zimmtblätteröl 892
Zimmtblüthen —
Zimmtblüthenöl s. Zimmtblüthen und Cassiaöl.
Zimmtcassie, syn. *Cassia cinnamomea* (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 819).
Zimmtcassienöl, syn Zimmtöl, chinesisches.
Zimmtöl, Ceylonisches Zimmtöl . . —
Zimmtöl, chinesisches oder gemeines, syn. Cassiaöl oder Cassiablüthenöl (s. 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 820).
Zimmtöl, salpetersaures, syn. salpetersaurer Cinnamylwasserstoff (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 67).
Zimmtrinde, ceylonische, Zimmt . . 893
Zimmtrindenöl s. Zimmtöl.
Zimmtsäure, syn. Cinnamylsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 51).
Zimmtsalpetersäure, syn. Nitrocinnamylsäure (s. unter Cinnamylsäure 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 58).
Zimmtschwefelsäure, Zimmtunterschwefelsäure, syn. Sulfocinnamylsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 60).
Zimom s. Zymom.
Zinckenit, rhomboëdrischer Dystomglanz, Zinkenite —
Zingiber, syn. Ingwer, *Radix zingiberis* (s. Bd. IV, S. 62).
Zink, Spiauter 894
Zink, Erkennung und Bestimmung . 899
Quantitative Bestimmung . . 900
Zink, metallisches, Gewinnung . . . 907
a. Calciniren des Galmeies . 909
b. Rösten der Zinkblende . . —
c. Beschicken u. Gattiren der Erze 910
d. Zinkdestillation —
Producte der Zinndestillation:
a. Roh- oder Blockzink . . 914
b. Zinkstaub 915
c. Ansätze —
d. Rückstände —
Zink, grüner, syn. Tirolit 916
Zinkacetimid —
Zinkäther, syn. Zinkäthyl.
Zinkäthyl s. Zinkradicale, organische, S. 941.
Zinkäthylat, Zinkäthyloxyd —
Zinkamid —

Seite
Zinkamyl s. unter Zinkradicale, organische.
Zinkarseniat, wasserhaltiges, syn. Köttigit.
Zinkasche 916
Zinkazurit —
Zinkbaryt, brachytyper, syn. Willemit. Zinkbaryt, prismatischer, syn. Kieselzinkerz. Zinkbaryt, rhomboëdrischer, syn. Zinkspath.
Zinkbleispath, zinkhaltiger Cerussit —
Zinkblende, Sphalerit, Blende, dodekaëdrische Granatblende, Blätter-, Spiegel-, Schalenblende, Cramerit, Cleiophan, Marasmolite, Marmatit, Przibramit, Schwefelzink 917
Zinkblende, strahlige, Strahlenblende, syn. Wurtzit.
Zinkblüthe, Hydrozinkit, Marionit . 918
Zinkblumen, *flores zinci*, syn. Zinkoxyd (s. d. Art.).
Zinkborfluorid, Borfluorzink 919
Zinkbromid, Einfach-Bromzink . . —
Zinkbutter, *Butyrum zinci*, syn. für Zinkchlorid (s. d. Art.).
Zinkcarbonat, syn. Smithsonit.
Zinkchlorid, Zinkchlorür, Einfach-Chlorzink, Zinkbutter —
Zinkchlorid-Ammoniak . . . 921
Ammonium-Zinkchlorid . . 922
Kalium-Zinkchlorid —
Natrium-Zinkchlorid —
Zinkoxychlorete:
Zinkoxychloride, basische Zinkchloride, Zinkoxyd-Chlorzink 923
Zinkchlorid, basisches, s. Zinkoxychloret S. 923.
Zinkcyanid, Einfach-Cyanzink . . . 925
Ammonium-Zinkcyanid . . . —
Barium-Zinkcyanid —
Blei-Zinkcyanid 926
Calcium-Zinkcyanid —
Kalium-Zinkcyanid —
Natrium-Zinkcyanid —
Zinkeisenerz, syn. Franklinit.
Zinkeisenspath —
Zinkerz, hepatisches, syn. Schalenblende.
Zinkerze 927
Zinkfahlerz, Kupferblende —
Zinkfluorid, Einfach-Fluorzink . . . —
Aluminium-Zinkfluorid . . . —
Kalium-Zinkfluorid —
Zinkfulminansäure, syn. Zinkknallsäure.
Zinkglas, Zinkglaserz, syn. Kieselzinkerz.
Zinkgrammit, syn. Kieselzinkerz.
Zinkhyperoxyd —
Zinkit, Rothzinkerz, Zinkoxyd, rothes Zinkoxyd, prismatisches Zinkerz . —
Zinkjodid, Zinkjodür, Einfach-Jodzink 928

Seite
Ammonium-Zinkjodid . . . 928
Barium-Zinkjodid —
Kalium-Zinkjodid —
Natrium-Zinkjodid 929
Zinkkiesel, Zinkkieselerz, syn. Kieselzinkerz.
Zinkknallsäure, syn. saures knallsaures Zinkoxyd (s. unter knallsaure Salze Bd. IV, S. 378).
Zinklegirungen —
Zinkmalachit, syn. Aurichalcit.
Zinkmehl 934
Zinkmethyl s. unter Zinkradicale, organische.
Zinknitret, Stickstoffzink, Zinknitrid s. unter Stickstoffmetalle Bd. VIII, S. 305.
Zinkocher, syn. Zinkmehl.
Zinkode, Zinkoïd —
Zinkosit —
Zinkoxamid —
Zinkoxychlorete, Zinkoxychloride s. S. 923.
Zinkoxyd, Zinkweiss, Zinkblumen . —
Zinkoxyd, kohlensaures, syn. Zinkspath.
Zinkoxyd, natürliches, syn. Zinkit.
Zinkoxyd, rothes, syn. Zinkit.
Zinkoxydhydrat 938
Zinkoxydsalze —
Zinkoxysulfuret siehe unter Zinksulfuret.
Zinkphenylamid 939
Zinkphosphoret, Phosphorzink . . . —
Zinkphyllit, syn. Hopeït.
Zinkpol 940
Zinkradicale, organische, Organozinkverbindungen —
Zinkäthyl:
Aethylzink 941
Verwandlungen des Zinkäthyls:
Zinkäthyl und Sauerstoff . . 944
Zinkäthyl und Brom 945
Zinkäthyl und Chlor —
Zinkäthyl und Jod —
Zinkäthyl und Schwefel . . —
Zinkäthyl und Alkalimetalle . —
Zinkäthyl und Wasser . . . 946
Zinkäthyl und Ammoniak . —
Zinkäthyl und Stickoxyd . . —
Zinkäthyl und schweflige Säure 947
Zinkäthyl und Phosphorchlorür —
Zinkäthyl und Phosphoroxychlorid 948
Zinkäthyl und Kupferjodür od. Kupferchlorür —
Zinkäthyl und Jodallyl . . . 949
Propionylchlorid und Zinkäthyl 950
Chlorkohlenstoff 951
Zinkamyl:
Amylzink 954
Zinkmethyl:
Methylzink 955

Seite
Zinkschwefelcyan s. S. 960.
Zinkseife 958
Zinkseleniet —
Zinkselenocyanid —
Zinksiliciumfluorid, Siliciumfluorzink, Kieselfluorzink —
Zinksilicat, syn. Kieselzinkerz.
Zinkspath, Smithsonit, kohlensaures Zinkoxyd, basisch-kohlensaures Zinkoxyd, Galmei, Kohlengalmei, rhomboëdrischer Zinkbaryt . . . —
Zinkspinell, syn. Gahnit.
Zinkstuhl 959
Zinksuboxyd —
Zinksulfocyanid, Zinkrhodanür, Schwefelcyanzink, Sulfocyanzink 960
Zinksulfurete —
Zinksulfuret:
Zinksulfid, Einfach-Schwefelzink —
Wasserhaltendes Zinksulfuret —
Zinkpersulfuret:
Zinkpersulfid, Zinkpentasulfuret, Fünffach-Schwefelzink 961
Zinktelluriet, Tellurzink —
Zinkvitriol, Goslarit, weisser Vitriol, Gallitzenstein, prismatisches Vitriolsalz, Gallizinite —
Zinkvitriol, syn. für das schwefelsaure Zinkoxyd mit 7 Aeq. Krystallwasser (s. Bd. VII, S. 577).
Zinkvitrit, syn. Kieselzinkerz.
Zinkwasserstoff 962
Zinkweiss —
Zinn, Jupiter 968
Zinn, Erkennung und Bestimmung . 972
Quantitative Bestimm. v. Zinn 974
Volum. Bestimmung von Zinn 976
Trennung des Zinns von anderen Metallen 979
Zinn, Gewinnung 981
Zinnblech 988
Zinnasche, *Cinis Jovis* s. unter Zinnoxyd S. 1037.
Zinnbad s. unter Verzinnen.
Zinnbaum, *Arbor Jovis* s. unter Zinnoxydulsalz S. 1013.
Zinnbeize 989
Zinnsalz, krystallisirtes Zinnchlorür —
Wässeriges Zinnchlorid . . . 990
Zinnsaures Natron, Präparirsalz —
Zinnblumen, *Flores stanni* s. unter Zinnoxyd S. 1037.
Zinnbromide 991
Zinnbromür:
Einfach-Bromzinn —
Zinnbromid:
Zweifach-Bromzinn —
Zinnbutter —
Zinnchloride —
Zinnchlorür:
Einfach-Chlorzinn, Zinnbutter —

Seite
Verbindungen des Zinnchlorürs:
Ammonium-Zinnchlorür . . 993
Barium-Zinnchlorür u. Strontium-Zinnchlorür 994
Kalium-Zinnchlorür —
Zinnchlorür mit schwefelsaurem Zinnoxydul-Kali —
Zinnsesquioxyd:
Anderthalb-Chlorzinn . . . —
Zinnchlorid:
Zweifach-Chlorzinn —
Verbindungen des Zinnchlorids:
Ammoniak-Zinnchlorid . . . 997
Ammonium-Zinnchlorid . . . —
Kalium-Zinnchlorid 998
Magnesium-Zinnchlorid . . . —
Natrium-Zinnchlorid —
Zinnchlorojodür s. S. 1002.
Zinnchlorosulfid s. unter Zinnchlorid, S. 997.
Zinncyanide —
Zinnerz, Zinnstein, Kassiterit, Kornisch Zinnerz, pyramidales Zinnerz 999
Zinnerz, pyramidales, syn. Zinnerz.
Zinnfahlerz, syn. Sannin.
Zinnfluoride —
Zinnfluorür:
Einfach-Fluorzinn —
Zinnfluorid:
Zweifach-Fluorzinn 1000
Verbindungen des Zinnfluorids:
Ammonium-Zinnfluorid . . . —
Barium-Zinnfluorid —
Blei-Zinnfluorid —
Calcium-Zinnfluorid —
Kadmium-Zinnfluorid —
Kalium-Zinnfluorid —
2. Saures Salz 1001
Kupfer-Zinnfluorid —
Lithium-Zinnfluorid —
Magnesium-Zinnfluorid . . . —
Mangan-Zinnfluorid —
Natrium-Zinnfluorid —
Nickel-Zinnfluorid —
Strontian-Zinnfluorid —
Silber-Zinnfluorid —
Zink-Zinnfluorid —
Zinnfolie s. unter Zinn S. 971 und unter Zinn Gewinnung S. 988.
Zinnglanz, syn. Stannin.
Zinngraupen s. unter Zinnerz.
Zinngraupen, weisse, syn. Scheelit.
Zinnjodide —
Zinnjodür:
Einfach-Jodzinn 1002
Verbindungen des Zinnjodürs:
Ammonium-Zinnjodür . . . 1003
Kalium-Zinnjodür —
Natrium-Zinnjodür —
Zinnjodid:
Zweifach-Jodzinn —
Zinnjodosulfid s. unter Zinnsulfid S. 1048.

Seite

Zinnkies, syn. Stannin.
Zinnkupferglanz, syn. Stannin.
Zinnkupfergrün s. Zinnsaures Kupferoxyd S. 1043.
Zinnlegirungen 1004
Zinnober, syn. Quecksilbersulfuret, krystallisirtes (s. Bd. VI, S. 793).
Zinnober, grüner 1008
Zinnober, natürliches, peritome Rubinblende, Mercurblende, Cinnabarit, Minium —
Zinnobererde 1009
Zinnoberspath —
Zinnoxyd, syn. Zinnsäure (s. S. 1036).
Zinnoxyde —
 Zinnoxydul —
 Zinnoxydulhydrat 1010
 Zinnsesquioxyd —
Zinnoxydsalze 1012
Zinnoxydul s. unter Zinnoxyde S. 1009.
Zinnoxydulsalze —
Zinnpausche, Zinnpauschheerd s. unter Zinn, Gewinnung S. 986.
Zinnphosphoret s. Phosphorzinn unter Phosphormetalle Bd. VI, S. 298.
Zinnradicale, organische, Organozinnverbindungen 1014
 Zinnäthyle —
 Darstellungsmethoden . . . 1015
 Zinnäthyl:
 Zinnbiäthyl, Stannäthyl . . . 1017
 Verbindungen des Zinnäthyls:
 Zinnäthylbromür —
 Zinnäthylchlorür —
 Zinnäthylfluorür —
 Zinnäthyljodür —
 Zinnäthyljodcyanür 1018
 Zinnäthyloxyd —
 Zinnäthyloxydsalze —
 Ameisensaures Zinnäthyloxyd —
 Cyansaures Zinnäthyloxyd . 1018
 Essigsaures Zinnäthyloxyd . 1019
 Oxalsaures Zinnäthyloxyd . —
 Salpetersaures Zinnäthyloxyd, neutrales —
 Salpetersaures Zinnäthyloxyd, basisches —
 Schwefelsaures Zinnäthyloxyd —
 Zinnäthylrhodanür Schwefelcyanzinnäthyl —
 Zinnäthylsulfür —
 Zinnsesquiäthyl:
 Zinntriäthyl, Methstannäthyl, Sesquistannäthyl —
 Zinnsesquiäthylbromür . . . 1020
 Zinnsesquiäthylchlorür . . . —
 Zinnsesquiäthylcyanür . . . —
 Zinnsesquiäthyljodür —
 Zinnsesquiäthyloxyd 1022
 Zinnsesquiäthyloxydhydrat . —
 Ameisensaures Zinnsesquiäthyloxyd —
 Arsensaures Zinnsesquiäthyloxyd —
 Benzoësaures Zinnsesquiäthyloxyd 1022
 Buttersaures Zinnsesquiäthyloxyd 1023
 Cyansaures Zinnsesquiäthyloxyd —
 Essigsaures Zinnsesquiäthyloxyd —
 Kohlensaures Zinnsesquiäthyloxyd —
 Oxalsaures Zinnsesquiäthyloxyd —
 Phosphorsaures Zinnsesquiäthyloxyd 1024
 Salpetersaures Zinnsesquiäthyloxyd —
 Schwefelsaures Zinnsesquiäthyloxyd —
 Weinsaures Zinnsesquioxyd, neutrales —
 Weinsaures Zinnsesquiäthyloxyd, saures —
 Zinnsesquiäthylrhodanür . . —
 Zinnsesquiäthylsulfhydrat . . 1025
 Zinnsesquiäthylsulfür —
 Zinnbiäthyl:
 Zinnteträthyl, Stannbiäthyl, Zinnbiäthylid —
 Zinnäthyle von zweifelhafter Zusammensetzung:
 Acetstannäthyl 1026
 Acetstannäthyljodür —
 Acetstannäthyloxyd —
 Aethstannäthyl 1027
 Aethstannäthylbromür . . . —
 Aethstannäthyljodür —
 Aethstannäthyloxyd —
 Elaylstannäthyl —
 Elaylstannäthylbromür . . . —
 Elaylstannäthyljodür —
 Elaylstannäthyloxyd —
 Methylenstannäthyl 1028
 Zinnamyle:
 Stannamyle 1029
 Verbindungen des Bistannamyls 1030
 Verbindungen des Stannamyls —
 Verbindungen des Methylenstannamyls —
 Verbindungen des Methstannamyls —
 Verbindungen des Methstannbiäthyls —
 Zinnmethyle 1032
 Zinnmethyl:
 Zinnbimethyl —
 Zinnmethyl-Verbindungen . . —
 Zinnmethylbromür —
 Zinnmethylchlorür —
 Zinnmethyljodür 1033
 Zinnmethyloxyd —
 Verbindungen des Zinnmethyloxyds:
 Ameisensaures Zinnmethyl- —
 oxyd —

Seite
Buttersaures Zinnmethyloxyd 1034
Schwefelsaures Zinnmethyloxyd —
Zinnsesquimethyl:
Zinntrimethyl —
Zinnsesquimethyljodür . . . —
Zinnsesquimethyloxyd . . . —
Verbindungen des Zinnsesquimethyloxyds:
Ameisens. Zinnsesquimethyloxyd 1035
Essigsaures Zinnsesquimethyloxyd —
Schwefelsaures Zinnsesquimethyloxyd —
Zinnbimethyl:
Zinntetramethyl —
Zinnbiäthylbimethyl, Zinnäthylomethylid —
Zinnmethyltriäthyl 1036
Zinnsäure, Zinnoxyd —
Zinnsäurehydrate 1038
Gewöhnliches Zinnsäurehydrat:
Gewöhnliches Zinnoxydhydrat, Hydrat der a-Zinnsäure . —
Metazinnsäurehydrat:
Anomales Zinnsäurehydrat, anomales Zinnoxydhydrat, b-Zinnsäurehydrat 1040
Zinnsand s. Zinnerz S. 999 u. Zinnseifen S. 1045.
Zinnsaure Salze 1042
a-Zinnsaure Salze:
Zinnsaures Ammoniumoxyd . —
Zinnsaures Kali —
Zinnsaures Natron —
Zinnsaures Kupferoxyd . . . 1043
Zinnsaures Kupferoxydul . . —
Metazinnsaure Salze —
Metazinnsaures Kali 1044
Metazinnsaures Natron . . . —
Metazinnsaures Zinnoxydul . —
Zinnschwefelcyanid, Zinnrhodanür . 1045
Zinnseifen —
Zinnselenide, Zinnseleniete —
Einfach-Selenzinn —
Doppelt-Selenzinn 1046
Zinnsesquichlorid, -oxyd u. s. w. s. unter Zinnchloride, Zinnoxyde u. s. w.
Zinnsiliciumfluorid, syn. Zinn-Kieselfluorid (s. unter Kieselfluormetalle Bd. IV, S. 331).
Zinnspath, syn. Scheelit.
Zinnstein, syn. Zinnerz.
Zinnsulfide 1046
Zinnsulfuret:
Einfach-Schwefelzinn, Zinnsulfür —
Zinsesquisulfuret:
Anderthalbfach - Schwefelzinn 1047
Zinnsulfid:
Zweifach-Schwefelzinn, Zinnpersulfid, Zinnbisulfuret . . —
Natrium-Zinnsulfid 1049
Barium-Zinnsulfid —

Seite
Zinnwaldit 1050
Zinnzwitter s. unter Zinn, Gewinnung S. 982 und unter Zinnerz S. 999.
Zippëit, syn. Uranblüthe.
Zirkon, Hyacinth, pyramidaler Zirkon, Zirkonit, Engelhardit . . . —
Zirkon, natürlicher s. Zirkon . . . 1051
Zirkonerde, syn. Zirkoniumoxyd.
Zirkongranat, syn. brauner Granat.
Zirkonit, syn. Zirkon.
Zirkonium, Zirkonmetall —
Zirkonium, Erkennung und Bestimmung 1052
Zirkoniumbromid 1053
Zirkoniumchlorid —
Zirkoniumfluorid 1054
1. Einfach-Ammonium-Zirkonfluorid 1055
2. Anderthalbfach —
Barium-Zirkoniumfluorid . . —
Blei-Zirkoniumfluorid —
Kadmium-Zirkoniumfluorid . 1056
Kalium-Zirkonfluorid, Einfach —
2. Saures —
3. Anderthalbfaches . . . —
Kupfer-Zirkoniumfluorid . . —
Magnesium - Zirkoniumfluorid —
Mangan-Zirkoniumfluorid . . 1057
Natrium-Zirkonfluorid . . . —
Nickel-Zirkoniumfluorid:
1. Neutrales Salz —
2. Basisches Salz —
Nickel-Kalium-Zirkoniumfluorid —
Zink-Zirkoniumfluorid . . . —
Zirkoniumjodid 1058
Zirkoniumnitret, Stickstoffzirkonium s. unter Stickstoffmetalle (Bd. VIII, S. 805).
Zirkoniumoxyd, Zirkonerde, Zirkonsäure, Hyacintherde —
Zirkoniumoxydhydrat, Zirkonerdehydrat, Zirkonsäurehydrat 1061
Zirkoniumoxydsalze, Zirkonerdesalze
Zirkoniumsulfuret, Schwefelzirkonium 1062
Zirkonsäure, syn. Zirkoniumoxyd (s. S. 1058).
Zirkonsyenit —
Zitrin, syn. Citrin.
Zittwersamen, syn. für Wurmsamen.
Zittwerwurzel —
Zobtenfels, Urgrünstein, Schillerfels, serpentinartiger Granit 1063
Zölestin, Zölestinspath, syn. Cölestin.
Zoïodin —
Zoisit, Kalkepidot, Saualpit, Illuderit —
Zomidin 1064
Zoochemie, Thierchemie —
Zoogen 1072
Zoomelanin —
Zoonische Säure, thierische Säure . —
Zoostearinsäure —
Zootische Säure, syn. Cyanwasserstoffsäure (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 314).

Seite

Zootinsalz, syn. Natronsalpeter s. unter Salpetersaure Salze Bd. VII, S. 162.
Zooxanthin 1072
Zorgit, syn. Selenkupferblei.
Zostera —
Zucker, Gewöhnlicher Zucker, Rohrzucker, Krystallisirbarer Zucker, Sacharose von Berthelot . . . 1073
Zersetzungsproducte des Zuckers:
1. Durch Wärme . . . 1078
2. Durch Sauerstoff . . 1079
3. Durch Salpetersäure . 1080
4. Durch Schwefelsäure —
5. Durch Salzsäure . . 1081
6. Durch Phosphorsäure —
7. Durch Arsensäure . . —
8. Durch Oxalsäure . . —
9. Durch Essigsäure, Buttersäure, Weinsäure . 1082
10. Durch Chlor —
11. Durch Metallchloride —
12. Durch Brom und Jod 1083
13. Durch Schwefel oder Schwefelkalium . . . —
14. Durch Kalium und Alkalien —
15. Durch Kalk —
16. Durch Manganoxyd . 1084
17. Durch chromsaures Kali —
18. Durch Bleihyperoxyd —
19. Durch salpetersaures Kobaltoxydul —
20. Durch Kupferoxyd . —
21. Basisch - salpetersaures Wismuthoxyd 1085
22. Quecksilberoxydsalze . —
23. Salpetersaures Silberoxyd —
24. Indigo —
25. Durch Ammoniak . . —
26. Durch Eiweissstoffe . 1086
Verbindungen des Rohrzuckers:
a. Verbindungen mit Basen . . 1089
Zucker-Ammoniak —
Zucker-Baryt —
Zuckerbleioxyd 1090
Zucker-Eisenoxydul —
Zucker-Eisenoxydul-Kalk . . —
Zucker-Kali —
Zucker-Kalk —
1. Dreifach - basischer Zucker-Kalk 1092
2. Zweifach - basischer Zucker-Kalk —
3. Neutraler - Zucker - Kalk —
4. Anderthalbfach-basischer Zucker-Kalk 1092
Zucker-Kupferoxyd 1093
Zucker-Magnesia —
Zucker-Natron —
Zucker-Strontian —
b. Verbindungen mit Salzen . —
Zucker-Chlornatrium —

Seite

Zucker-Borax 1094
c. Verbindungen mit Säuren . —
Derivate des Rohrzuckers —
1. Nitrorohrzucker:
Nitrosacharose, Knallzucker, Nitrozucker, Salpetersäurezucker —
Invertzucker:
Modificirter oder umgewandelter Rohrzucker 1095
Parasacharose 1096
Paraglucose —
Zucker, gebrannter, syn. Caramel.
Zucker, raffinirter und roher s. unter Zuckerfabrikation.
Zuckerarten 1097
A. Gruppe des Rohrzuckers . . —
B. Gruppe des Traubenzuckers —
Zersetzungen der Zuckerarten:
1) Durch Hitze 1098
2) Durch Salpetersäure . 1100
3) Durch verdünnte Schwefelsäure —
4) Durch Alkalien . . . —
5) Durch alkalische Kupferoxydlösung . . . —
6) Durch Bierhefe . . . —
Verbindungen der Zuckerarten —
Zucker-Candis s. Candiszucker.
Zuckeressig 1101
Zuckerfabrikation —
A. Aus Runkelrüben —
a. Maceration des Rübenbreies 1118
b. Maceration der frischen sogenannten grünen Rübenschnitte 1122
c. Maceration der trockenen Schnitzeln 1123
Untersuchung der Rohzucker 1135
Raffinerie des Rohzuckers, Darstellung von Raffinade und Kandis . . 1159
Die Saftmelisfabrikation . 1165
B. Aus Zuckerrohr 1169
C. Aus anderen Pflanzen . . . 1171
Nachtrag 1173
Zuckergährung 1184
Zuckerhuminsäure, Zuckerhumussäure —
Zuckerrohr s. unter Zuckerfabrikation S. 1169.
Zuckerrohrwachs, syn. Cerosin (s. 2, Aufl. Bd. II, 2, S. 908) . . . 1185
Zuckerrübe s. unter Zuckerfabrikation S. 1101.
Zuckersäure —
Zuckersäure 1187
Zuckersaure Salze, Sacharate . . . —
Zuckersaures Aethyloxyd . . —
Zuckersaures Ammoniumoxyd:
1. Neutrales Salz 1188
2. Saures Salz —
Zuckersaurer Baryt, Neutrales Salz —

Seite

Zuckersaures Bleioxyd:
1. Neutrales Salz 1189
2. Basisches Salz v. Thaulow —
3. Basisches Salz v. Heintz —
4. Saures Salz —
Zuckersaures Bleioxyd mit Chlorblei —
Zuckersaures Bleioxyd mit salpetersaurem Bleioxyd . . . —
Zuckersaures Eisenoxyd, neutrales —
Zuckersaures Eisenoxydul . . —
Zuckersaures Kadmiumoxyd . 1190
Zuckersaures Kali:
1. Neutrales Salz —
2. Saures Salz —
Zuckersaures Kali-Ammoniumoxyd —
Zuckersaurer Kalk —
Zuckersaures Kupferoxyd . . —
Zuckersaure Magnesia . . . —
Zuckersaures Natron 1191
Zuckersaures Natron-Kali . . —
Zuckersaures Quecksilberoxyd —
Zuckersaures Silberoxyd . . —
Zuckersaurer Strontian . . . —
Zuckersaures Wismuthoxyd . —
Zuckersaures Zinkoxyd . . . —
Zuckerschwefelsäure s. Traubenzuckerschwefelsäure Bd. VIII, S. 1012.
Zuckerstein —

Seite

Zuckerstoff 1191
Zuckertinctur —
Zündmaschine s. Wasserstoffgaslampe, S. 584.
Zündrequisiten —
Zundererz 1198
Zumin, syn. für Hefe oder Ferment.
Zuminsäure —
Zurlerit, syn. Zurlit.
Zurlit —
Zusammenhangskraft, syn. Cohäsion (s. 2. Aufl. Bd. II, 3, S. 148).
Zuschlag —
Zwetschen —
Zwetschenbranntwein s. unter Branntwein 2. Aufl. Bd. II, 2, S. 337; und Spiritusfabrikation Bd. VIII, S. 121.
Zwiebeln 1199
Zwiselit, Eisenapatit 1200
Zwillingskrystalle s. unter Krystallographie Bd. IV, S. 650, 658, 665, 673 u. 681.
Zwischgold, Quickgold —
Zygadit —
Zymische Infusorien, Zymiques oder Anaërobies von Pasteur 1201
Zymische Säure s. Zuminsäure S. 1198.
Zymom 1200
Zymoskop 1201
Zymurgie, syn. Gährungschemie . . —

Verzeichniss

der Druckfehler des neunten Bandes.

Seite 306 Zeile 17 von unten lies $2\,\bar{\mathrm{H}}\mathrm{O}$, statt $2\,\bar{\mathrm{N}}\mathrm{O}$.

„ 503 „ 3 „ oben „ 2,98 statt 2,28.

„ 503 „ 7 „ unten „ Waidindigküpe statt Waidingküpe.

„ 627 „ 38 „ oben „ nur Traubensäure statt und Traubensäure.

„ 682 Note Zeile 4 lies gefällt, statt gefüllt.

„ 743 Zeile 21 von oben lies Bi_2Te_3 statt Bi_2Fe_3.

„ 773 „ 5 „ „ „ Carbonate statt Corbonate.

„ 883 „ 20 „ „ „ $\left.\mathrm{C_{24}}\begin{matrix}\bar{\mathrm{H}}_9\\ \bar{\mathrm{H}}_2\end{matrix}\right\}\bar{\mathrm{N}}$ statt $\left.\mathrm{C_{12}}\begin{matrix}\bar{\mathrm{H}}_9\\ \bar{\mathrm{H}}_2\end{matrix}\right\}\bar{\mathrm{N}}$.

„ 965 „ 4 „ „ „ beistehenden statt stehenden.

„ 1100 „ 9 „ „ „ keine Veränderung.

Bayerische Staatsbibliothek München

Verzeichniss der Herren Verfasser

der

Artikel im neunten Bande des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. Bolley in Zürich	bezeichnet:	*By.*.
Chemiker Brandes in Braunschweig	»	*Bs.*
Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	»	*Fe.*
Professor Dr. von Gorup-Besanez in Erlangen	»	*G.-B.*
Dr. G. Hofacker in Stuttgart	»	*Hr.*
Professor Dr. Holtzmann in Stuttgart	»	*Hz.*
Professor Dr. Kenngott in Zürich	»	*K.*
Professor Dr. Br. Kerl in Clausthal	»	*Kl.* od. *B. K.*
Professor Dr. Kopp in Heidelberg	»	*Kp.*
Med.-Rath Dr. Mohr in Bonn	»	*Mr.*
Professor Dr. Pettenkofer in München	»	*Pt.*
Dr. C. Stammer in Koberwitz	»	*C. S.*
Professor Dr. Strecker in Tübingen	»	*A. S.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*
Dr. Wilbrand in Hannover	»	*Wd.*
Professor Dr. Zöller in München	»	*Z.*

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Andriessen, Dr. Adolph, Lehrbuch der unorganischen Chemie für Schulen. Mit 109 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Bibra, Freiherr Ernst v., Dr. med. et phil., Chemische Fragmente über die Leber und die Galle. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Blum, Wilhelm, Natürliche und künstliche Mineralwasser. Mit 17 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.

Bolley, Prof. Dr. P., Handbuch der chemischen Technologie. In Verbindung mit mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet. Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend. Mit Kupfertafeln und in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erschienen sind:

Ersten Bandes erste Gruppe: Die chemische Technologie des Wassers. Von Prof. Dr. Bolley. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 24 Sgr.

Ersten Bandes zweite Gruppe: Das Beleuchtungswesen. Von Prof. Dr. Bolley.

Erste Hälfte: Kerzen-, Lampen- und electrische Beleuchtung. Von Dr. P. Bolley und Dr. G. Wiedemann. Mit Kupfertafeln und 136 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Zweite Hälfte: Die Gasbeleuchtung aus verschiedenen Materialien. Von Dr. P. Bolley. Mit 95 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Zweiten Bandes zweite Gruppe: Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Von Dr. Hugo Fleck. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Dritten Bandes erste Gruppe: Die Glasfabrikation. Von Prof. W. Stein. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Mit 158 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Buff, Prof. Dr. H., **Kopp**, Prof. Dr. H. und **Zamminer**, Prof. Dr. F., Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie. Zugleich als erster Band zu Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie. Zweite Auflage. In zwei Abtheilungen. Erste Abtheilung: Physikalische Lehren; von H. Buff, H. Kopp und F Zamminer. Zweite Abtheilung: Theoretische Chemie, und Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften; von Hermann Kopp. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis der ersten Abtheilung 3 Thlr.; der zweiten Abtheilung 2 Thlr.

Bunsen, Robert, Gasometrische Methoden. Mit 60 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

———, Tabellen zur Berechnung gasometrischer Analysen. Besonderer Abdruck aus „Bunsen's gasometrischen Methoden". Zum Gebrauche in den Laboratorien. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 10 Sgr.

Fortschritte, neueste in der Chemie und ihre Anwendung auf Agricultur. Reden, gehalten bei dem öffentlichen Festmahle, welches Professor Liebig zu Glasgow den 11. October 1844 gegeben wurde. Aus dem Englischen. gr. 8. geh. Preis 10 Sgr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Fünfte sehr vermehrte und verbesserte Auflage. gr. 8. geh. Preis 5 Thlr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, oder die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen. Für Anfänger und Geübtere bearbeitet. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen und einem Vorwort von Justus v. Liebig. Elfte verbesserte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 5 Sgr.

Fresenius, Prof. Dr. C. R., Lehrbuch der Chemie für Landwirthe, Forstmänner und Cameralisten, zum Gebrauche bei Vorlesungen und zum Selbstunterrichte. Mit zahlreichen Abbildungen in Holzstich. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 20 Sgr.

Gorup-Besanez, Prof. Dr. E. F. von, Lehrbuch der Chemie für den Unterricht auf Universitäten, technischen Lehranstalten und für das Selbststudium. In drei Bänden. gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Erster Band: Anorganische Chemie. Zweite, vielfach vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 161 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 Thlr. 10 Sgr.

Zweiter Band: Organische Chemie. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 Thlr. 20 Sgr.

Dritter Band: Physiologische Chemie. Preis 3 Thlr. 15 Sgr.

———, Tafeln zur Erläuterung der Typentheorie und der Ableitung der typischen Formeln organischer Verbindungen von den Typen. Mit erklärendem Text. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 15 Sgr.

Gottlieb, D. J., Lehrbuch der reinen und technischen Chemie. Zum Gebrauche an Real- und Gewerbeschulen, Lyceen, Gymnasien etc. und zum Selbstunterricht. Zweite verbesserte Auflage. Mit 252 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 8 Sgr.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. Begründet von Dr. J. v. Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler. Erster und zweiter Band. Zweite Auflage, die Buchstaben A bis E enthaltend, bearbeitet in Verbindung mit mehren Gelehrten. Redigirt von Dr. Herm. v. Fehling. In Lieferungen von 8 Bogen. Erster Band complet (in 8 Liefrgn.); zweiten Bandes 1. Abtheilung (in 9 Lieferungen); zweiten Bandes 2. Abtheilung (in 10 Lieferungen); zweiten Bandes 3. Abtheilung (in 9 Lieferungen). Die neue Auflage der ersten beiden Bände ist hiermit vollständig erschienen.

Desselben Werkes dritter bis sechster Band. Die Buchstaben F bis S enthaltend. In 25 Lieferungen. Redigirt von Dr. Hermann Kolbe. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Desselben Werkes siebenter und achter Band, redigirt von Dr. Herm. v. Fehling und Dr. H. Kolbe (Bd. VII complet in 8 Lieferungen; Bd. VIII complet in 9 Lieferungen). Preis jeder Lfrg. 20 Sgr.

Hasselt, Prof. Dr. A. W. M. van, Handbuch der Giftlehre für Chemiker, Aerzte, Apotheker und Gerichtspersonen. Aus dem Holländischen nach der zweiten Auflage frei bearbeitet und mit Zusätzen versehen von Prof. Dr. J. B. Henkel. gr. 8. Fein Velinpapier. geh. In zwei Theilen.

Erster Theil: Allgemeine Giftlehre und die Gifte des Pflanzenreichs. Preis 2 Thlr. 12 Sgr.

Zweiter Theil: Die Thiergifte und die Mineralgifte. Preis 1 Thlr. 18 Sgr.

Knapp, Prof. Dr. F., Lehrbuch der chemischen Technologie, zum Unterricht und Selbstudium bearbeitet. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh. Erster und zweiter Band. Zweiter Abdruck. Preis 8 Thlr.

Dritter und vierter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel. Dritter Band: Gewinnung der Metalle; erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Knapp, Prof. Dr. F., Die Nahrungsmittel in ihren chemischen und technischen Beziehungen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Chem. 210 c

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,

Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Bearbeitet in Verbindung

mit mehren Gelehrten

und redigirt

von

Dr. H. v. Fehling,

Professor der Chemie in Stuttgart.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Neunten Bandes dritte und vierte Lieferung.

(In der Reihe die achtundfunfzigste und neunundfunfzigste Lieferung.)

Vesuvian — Wasser.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1 8 6 4.

Ankündigung.

Die neue Auflage des Handwörterbuches der Chemie **erstreckt sich zunächst nur auf die beiden ersten Bände der ersten Auflage (A — E), welche schon früher durch Supplemente ergänzt, jetzt eine ganz neue Bearbeitung fanden. An sie lehnen sich der dritte und die folgenden Bände, welche erst in neuerer Zeit erschienen, in erster Auflage an.**

Da ein rasches und regelmässiges Erscheinen des Schlusses des Werkes (U — Z) geboten ist, Herr Professor Kolbe durch anderweitige Arbeiten aber vielfach in Anspruch genommen wird, hat auf den Wunsch desselben Herr Professor v. Fehling die Redaction auch des Schlussbandes übernommen. Der vorliegenden dritten und vierten Lieferung des neunten Bandes (als Schlussband) werden die weiteren schnell folgen, und wir können daher den Schluss dieses, von den Professoren v. Liebig, Poggendorff und Wöhler begonnenen grossartigen Werkes, wie es Deutschland allein aufzuweisen hat, nun in kürzester Frist mit Sicherheit zusagen.

Der ausserordentliche Nutzen eines Wörterbuches der Chemie tritt in dem Prospectus, sowie in dem Werke selbst, klar hervor, ja es ist ein solches Werk für unsere Zeit, der das Studium und die praktische Anwendung der Chemie in den verschiedensten Sphären des Lebens so unabweisbares Bedürfniss geworden ist, nicht zu entbehren.

Der grosse Namen, welchen sich das Werk seit seinem ersten Erscheinen erworben, die weite Verbreitung, welche es gefunden, lassen erwarten, dass auch die neue Auflage der beiden ersten Bände, unter Betheiligung der ausgezeichnetsten Kräfte, den verdienten Beifall finden wird.

Das Werk ist durch zahlreiche Abbildungen in Holzstich illustrirt; der erste Subscriptions-Preis jeder Lieferung von 8 Bogen in Lexikon-Format ist $^2/_3$ Thlr.

Braunschweig, im Februar 1864.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der Artikel in den vorliegenden (achtundfunfzigsten und neunundfunfzigsten) Lieferungen des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	bezeichnet:	*Fe.*
Professor Dr. von Gorup-Besanez in Erlangen	»	*G.-B.*
Professor Dr. Holtzmann in Stuttgart	»	*Hz.*
Professor Dr. Kenngott in Zürich	»	*K.*
Professor Dr. Kopp in Giessen	»	*Kp.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*

Kolbe, Dr. Hermann, Ausführliches Lehrbuch der organischen Chemie. In zwei Bänden. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Zugleich als dritter und vierter Band zu Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie. Erschienen ist: Bd. I. (complet in 11 Lfrgn.), Bd. II. Lfrg. 1—9. Preis jeder Lieferung 15 Sgr.

Kopp, Dr. H., Geschichte der Chemie. In vier Bänden. gr. 8. Preis: 1. Bd. 2 Thlr. 15 Sgr., 2. Bd. 2 Thlr. 15 Sgr., 3. Bd. 2 Thlr., 4. Bd. 2 Thlr. 15 Sgr.

Kopp, Bemerkungen zur Volumtheorie. Mit specieller Beziehung auf Herrn Prof. Schröder's Schrift: Die Molecularvolume der chemischen Verbindungen. gr. 8. geh. Preis 25 Sgr.

Liebig, Justus von, Anleitung zur Analyse organischer Körper. Mit 82 in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.; in engl. Leinen gebunden 25 Sgr.

Liebig, Justus von, Vollständiger Unterricht über das Verfahren Silber auf nassem Wege zu probiren. Deutsch bearbeitet nach Gay-Lussac. Mit 6 Kupfertafeln in Folio. gr. 8. geh. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Liebig, Justus von, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Siebente Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Erster Theil: Einleitung. Der chemische Process der Ernährung der Vegetabilien. Preis 3 Thlr.

Zweiter Theil: Die Naturgesetze des Feldbaues. Preis 2 Thlr. 15 Sgr.

Liebig, Justus von, Einleitung in die Naturgesetze des Feldbaues. Besonderer Abdruck aus „Justus von Liebig, Die Chemie in ihrer Anwendung auf Agricultur und Physiologie. Siebente Auflage." Preis 25 Sgr.

Liebig, Justus von, Die Thier-Chemie oder die organische Chemie in ihrer Anwendung auf Physiologie und Pathologie. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erste Abtheilung. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Liebig, Justus von, Untersuchungen über einige Ursachen der Säftebewegung im thierischen Organismus. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.

Liebig, Justus von, Die Grundsätze der Agriculturchemie mit Rücksicht auf die in England angestellten Untersuchungen. Zweite, durch einen Nachtrag vermehrte Auflage. gr. 8. Sat. Velinpap. geh. Preis 25 Sgr.

Liebig, Justus von, Herr Dr. Emil Wolff in Hohenheim und die Agricultur-Chemie. Nachtrag zu den „Grundsätzen der Agricultur-Chemie". gr. 8. Sat. Velinpap. geh. Preis 10 Sgr.

Löwig, Prof. Dr. Carl, Chemie der organischen Verbindungen. Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. 2 Bände. gr. 8. geh. Preis 11 Thlr. 10 Sgr.

Löwig, Prof. Dr. Carl, Grundriss der organischen Chemie. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 10 Sgr.

Mohr, Dr. F., Commentar zur preuss. Pharmacopoe nebst Uebersetzung des Textes. Dritte umgearbeitete Auflage. Nach der siebenten Auflage der Pharmacopoea Borussica bearbeitet. Für Apotheker, Aerzte und Medicinalbeamte. In einem Bande. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. In Lieferungen von 6 Bogen.

Erschienen ist: Erste u. zweite Lieferung. Preis 1 Thlr.

Mohr, Dr. F., Lehrbuch der pharmaceutischen Technik. Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet. Für Apotheker, Chemiker, chemische Fabrikanten, Aerzte und Medicinalbeamte. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 441, darunter 169 neuen, in den Text eingedruckten Holzschnitten. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 15 Sgr.

Mohr, Dr. F., Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. Nach eigenen Versuchen und systematisch dargestellt. Für Chemiker, Aerzte und Pharmaceuten, Berg- und Hüttenmänner, Fabrikanten, Agronomen, Metallurgen, Münzbeamte etc. Mit 132 in den Text eingedruckten Holzstichen und angehängten Berechnungstabellen. Zweite durchaus umgearbeitete Auflage. gr. 8. Sat. Velinpap. geh. Preis 3 Thlr.

Mulder, Prof. G. J., Versuch einer allgemeinen physiologischen Chemie. Mit eigenen Zusätzen des Verfassers für diese deutsche Ausgabe seines Werkes. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Complet in zwei Abtheilungen. Mit 8 colorirten und 10 schwarzen Kupfertafeln. Preis 6 Thlr.

Orfila, M., Lehrbuch der Toxicologie. Nach der fünften, umgearbeiteten, verbesserten und vielfach vermehrten Auflage aus dem Französischen mit selbständigen Zusätzen bearbeitet von Dr. G. Krupp. Zwei Bände. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 5 Thlr.

Otto-Graham's ausführliches Lehrbuch der Chemie. Vierte umgearbeitete Auflage. 4 Bände. Erster Band: Physikalisches, Allgemeines und Theoretisches der Chemie, von den Professoren Buff, Kopp und Zamminer in Giessen, zweite Auflage; zweiter Band (in drei Abtheilungen): Anorganische Chemie, von Prof. Otto in Braunschweig, vierte Auflage; dritter und vierter Band: Organische Chemie, von Prof. Kolbe in Marburg. Erschienen ist: Bd. I. (in zwei Abtheilungen) Preis der ersten Abtheilung 3 Thlr. der zweiten 2 Thlr. Bd. II. Abth. I. Lfg. 1 u. 2; Abth. II. Lfg. 1 — 4; Abth. III. Lfg. 1 — 12. Bd. III. complet (in 11 Liefrgn.); Bd. IV., Liefrg. 1 — 9. Preis jeder Liefrg. 15 Sgr.

Otto, Prof. Dr. Fr. Jul., Anleitung zur Ausmittelung der Gifte. Ein Leitfaden bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen und in chemischen Laboratorien zur Ausmittelung des Arsens, Kupfers, Bleis, Quecksilbers, Antimons, Zinns, Zinks, der Blausäure, des Phosphors, des Alkohols und Chloroforms, der Alkaloide sowie zur Erkennung der Blutflecken. Für Apotheker, Medicinalbeamte, Juristen, Chemiker und Studirende. Zweite, durch einen Nachtrag vermehrte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.

Percy, John, Die Metallurgie. Gewinnung und Verarbeitung der Metalle und ihrer Legirungen, in praktischer und theoretischer, besonders chemischer Beziehung. Uebertragen und bearbeitet von Dr. F. Knapp. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Erschienen ist: Erster Band. Preis 3 Thlr.

Regnault, Victor und Adolph Strecker. Kurzes Lehrbuch der Chemie. In zwei Bänden. Erster Band, sechste Auflage. Anorganische Chemie. Zweiter Band. Vierte Auflage. Organische Chemie von Adolph Strecker.
Erster Band. gr. 12. Sat. Velinpap. Mit 189 Holzstichen. Preis 2 Thlr.
Zweiter Band. gr. 12. Sat. Velinpap. Mit 42 Holzstichen. Preis 2 Thlr.

Rose, Prof. Heinrich, Ausführliches Handbuch der analytischen Chemie. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Zwei Bände. gr. 8. Fein Velinpap. geh.
Erster Band: Die Lehre von den qualitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Preis 4 Thlr.
Zweiter Band: Die Lehre von den quantitativen chemisch-analytischen Untersuchungen. Preis 4 Thlr. 20 Sgr.

Scheerer, Prof. Dr. Th., Löthrohrbuch. Eine Anleitung zum Gebrauch des Löthrohrs sowie zum Studium des Verhaltens der Metalloxyde, der Metalle und der Mineralien vor dem Löthrohre, nebst Beschreibung der vorzüglichsten Löthrohrgebläse. Für Chemiker, Mineralogen, Metallurgen, Metallarbeiter und andere Techniker, sowie zum Unterrichte auf Berg-, Forst- und landwirthschaftlichen Akademieen, polytechnischen Lehranstalten, Gewerbeschulen u. s. w. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite vermehrte Auflage. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 5 Sgr. In engl. Leinen gebunden: Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Chem. 210 n

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,

Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Bearbeitet in Verbindung

mit mehren Gelehrten

und redigirt

von

Dr. H. v. Fehling,

Professor der Chemie in Stuttgart.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Neunten Bandes fünfte und sechste Lieferung.

(In der Reihe die sechszigste und einundsechszigste Lieferung.)

Wasser. — Wolframradicale, organische.

Braunschweig,

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

1 8 6 4.

Ankündigung.

Da ein rasches und regelmässiges Erscheinen des Schlusses des Werkes (U — Z) geboten ist, Herr Professor Kolbe durch anderweitige Arbeiten aber vielfach in Anspruch genommen wird, hat auf den Wunsch desselben Herr Professor v. Fehling die Redaction auch des neunten (Schluss-) Bandes übernommen. Der vorliegenden fünften und sechsten Lieferung des neunten Bandes werden die weiteren Lieferungen schnell folgen, und wir können daher den Abschluss dieses, von den Herren v. Liebig, Poggendorff und Wöhler begonnenen grossartigen Werkes, wie es Deutschland allein aufzuweisen hat, nun in kürzester Frist (bis Michaelis) mit Sicherheit zusagen.

Die neue Auflage des Handwörterbuches der Chemie **erstreckt sich zunächst nur auf die beiden ersten Bände der ersten Auflage (A — E), welche schon früher durch Supplemente ergänzt, jetzt eine ganz neue Bearbeitung fanden. An sie lehnen sich der dritte und die folgenden Bände, welche erst in neuerer Zeit erschienen, in erster Auflage an.**

Der ausserordentliche Nutzen eines Wörterbuches der Chemie tritt in dem Prospectus, sowie in dem Werke selbst, klar hervor, ja es ist ein solches Werk für unsere Zeit, der das Studium und die praktische Anwendung der Chemie in den verschiedensten Sphären des Lebens so unabweisbares Bedürfniss geworden ist, nicht zu entbehren.

Der grosse Namen, welchen sich das Werk seit seinem ersten Erscheinen erworben, die weite Verbreitung, welche es gefunden, lassen erwarten, dass auch die zu Endeführung unter Betheiligung der ausgezeichnetsten Kräfte, den verdienten Beifall finden wird.

Das Werk ist durch zahlreiche Abbildungen in Holzstich illustrirt; der erste Subscriptions-Preis jeder Lieferung von 8 Bogen in Lexikon-Format ist $^{2}/_{3}$ Thlr.

Braunschweig, im April 1864.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der Artikel in den vorliegenden (sechszigsten und einundsechszigsten) Lieferungen des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	bezeichnet:	*Fe.*
Professor Dr. Kenngott in Zürich	»	*K.*
Medicinalrath Dr. Mohr in Coblenz	»	*Mr.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*
Dr. Wilbrand in Hannover	»	*Wd.*
Adjunct Dr. Zöller in München	»	*Z.*

Scheerer, Prof. Dr. Th., Bemerkungen und Beobachtungen über Afterkrystalle. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 10 Sgr.

Scheerer, Prof. Dr. Th., Lehrbuch der Metallurgie mit besonderer Hinsicht auf chemische und physikalische Principien. In zwei Bänden. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Velinpap. geh. Erschienen ist: Erster Band complet in 7 Lieferungen; zweiter Band 1. und 2. Lieferung. à Lieferung 15 Sgr.

Scheerer, Prof. Dr. Th., Isomorphismus und polymerer Isomorphismus. (Besonderer Abdruck aus dem Handwörterbuche der Chemie von Liebig, Poggendorff, Wöhler und Kolbe.) gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 10 Sgr.

Scheerer, Prof. Dr. Th., Der Paramorphismus und seine Bedeutung in der Chemie, Mineralogie und Geologie. gr. 8. Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Schmid, Dr. E. E., Physik, anorganische Chemie und Mineralogie. Für Landwirthe bearbeitet. Mit 258 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 15 Sgr.

Schmid, Dr. E. E., Organische Chemie, Meteorologie, Geognosie, Bodenkunde und Düngerlehre. Für Landwirthe bearbeitet. Mit 38 in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr. 15 Sgr.

Schödler, Dr. Fr., Das Buch der Natur, die Lehren der Physik, Astronomie, Chemie, Mineralogie, Geologie, Botanik, Physiologie und Zoologie umfassend. Allen Freunden der Naturwissenschaft, insbesondere den Gymnasien, Real- und höheren Bürgerschulen gewidmet. Dreizehnte durchgesehene Auflage. Mit 976 in den Text eingedruckten Holzstichen, Sternkarten, Mondkarte und einer geognostischen Tafel in Farbendruck. In zwei Theilen. Gross Median. Fein Velinpap. geh.

Erster Theil: Physik, physikalische Geographie, Astronomie und Chemie. Preis 1 Thlr.

Zweiter Theil: Mineralogie, Geognosie, Geologie, Botanik, Physiologie und Zoologie. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Schwarz, H., Dr. ph., Ueber die Maassanalysen, besonders in ihrer Anwendung auf die Bestimmung des technischen Werthes der chemischen Handelsproducte, wie Potasche, Soda, Braunstein, Säuren, Eisen, Kupfer, Blei, Silber u. s. w. Zweite durch Nachträge vermehrte Auflage. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.

Stammer, Dr. Karl, Leitfaden bei den praktischen Arbeiten im chemischen Laboratorium. Zum Gebrauche beim Unterrichte in der unorganischen Chemie an Gewerbe- und Realschulen. 8. Velinpap. geh. Preis 15 Sgr.

Stammer, Dr. Karl, Sammlung von chemischen Rechenaufgaben. Zum Gebrauche an Real- und Gewerbe-Schulen, an technischen Lehranstalten und beim Selbstudium für Studirende, Pharmaceuten, chemische Fabrikanten u. A. 8. Velinpap. geh. Preis 10 Sgr.

Stammer, Dr. Karl, Antworten und Auflösungen zu der Sammlung von chemischen Rechenaufgaben. Zum Gebrauche beim Selbstudium für Studirende, Pharmaceuten, chemische Fabrikanten u. A., sowie für Lehrer an technischen Lehranstalten, Real- und Gewerbeschulen. 8. Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.

Stammer, Dr. Karl, Tabellen chemischer Schemata. Zum Gebrauche beim Unterricht in der unorganischen Chemie. In 43 Wandtafeln. Preis complet 6 Thlr.

Stöckhardt, Dr. J. A., Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie, versinnlicht durch einfache Experimente. Zum Schulgebrauch und zur Selbstbelehrung, insbesondere für angehende Apotheker, Landwirthe, Gewerbtreibende etc. Dreizehnte, verbesserte Auflage. Mit 286 neu gestochenen in den Text eingedruckten Holzstichen und einer Farbentafel. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Strecker, Prof. Dr. A., Theorien und Experimente zur Bestimmung der Atomgewichte der Elemente. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.

Weber, R., Atomgewichtstabellen zur Berechnung der bei analytisch chemischen Untersuchungen erhaltenen Resultate. Zugleich als Nachtrag zum Handbuche der analytischen Chemie von Heinrich Rose. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 20 Sgr.

Weltzien, Prof. C., Systematische Zusammenstellung der organischen Verbindungen. gr. 8. Satin. Velinpap. Preis 1 Thlr.

Bolley, Prof. Dr. P., Handbuch der chemischen Technologie. In Verbindung mit mehren Gelehrten und Technikern bearbeitet. Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend. Mit Kupfertafeln und in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erschienen sind:

Ersten Bandes erste Gruppe: Die chemische Technologie des Wassers. Von Prof. Dr. Bolley. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 24 Sgr.

Ersten Bandes zweite Gruppe: Das Beleuchtungswesen. Von Prof. Dr. Bolley.

Erste Hälfte: Kerzen-, Lampen- und elektrische Beleuchtung. Von Dr. P. Bolley und Dr. G. Wiedemann. Mit Kupfertafeln und 136 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Zweite Hälfte: Die Gasbeleuchtung aus verschiedenen Materialien. Von Dr. P. Bolley. Mit 95 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Zweiten Bandes zweite Gruppe: Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Von Dr. Hugo Fleck. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Dritten Bandes erste Gruppe: Die Glasfabrikation. Von Prof. W. Stein. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Mit 158 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Claussen, Chevalier, Der Flachsbau, seine nationale Bedeutung und Vortheile nebst Anweisungen zur Bereitung von Flachsbaumwolle und zur Cultur des Flachses. Aus dem Englischen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. (Siehe auch Ryan.) Preis 10 Sgr.

Frese, O., Beiträge zur Zuckerfabrikation. Eine Sammlung der wichtigsten, beim Gebrauch des Aräometers und Polarisations-Apparates vorkommenden Tabellen. Ein Hülfsbuch für Fabrikherren, Directoren und Siedemeister. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr.

Gay-Lussac, vollständiger Unterricht über das Verfahren, Silber auf nassem Wege zu probiren. Mit 6 Kupfertafeln. gr. 8. geh. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Gentele, J. G., Lehrbuch der Farbenfabrikation. Anweisung zur Darstellung, Untersuchung und Verwendung aller im Handel vorkommenden Malerfarben, zum Gebrauche für Farbenfabrikanten, Chemiker, Techniker, Kaufleute, Maler und Consumenten dieser Artikel. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 1 Thlr. 15 Sgr.

Grützner, August, Die Augustin'sche Silberextraction in ihrer Anwendung auf Hüttenproducte und Erze. Mit 4 Kupfertafeln in gross Folio. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 2 Thlr.

Hartig, Prof. Dr. Th., Ueber das Verhältniss des Brennwerthes verschiedener Holz- und Torf-Arten für Zimmerheizung und auf dem Kochherde. Ein Hülfsbuch für Alle, denen daran gelegen ist, ihren Feuerungsbedarf in mindest kostspieliger Weise zu befriedigen, je nach Verschiedenheit des Zweckes der Verwendung. 8. Velinpap. geh. Preis 25 Sgr.

Chem. 210 n
Schn

HANDWÖRTERBUCH

DER

REINEN UND ANGEWANDTEN

CHEMIE.

Begründet von

Dr. J. von Liebig, Dr. J. C. Poggendorff und Dr. Fr. Wöhler,
Professoren an den Universitäten München, Berlin und Göttingen.

Bearbeitet in Verbindung

mit mehren Gelehrten

und redigirt

von

Dr. H. v. Fehling,
Professor der Chemie in Stuttgart.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Neunten Bandes siebente bis zehnte Lieferung.

(In der Reihe die zweiundsechszigste bis fünfundsechszigste Lieferung.)

Wolframsäure. — Zymurgie.

Schluss des Werkes.

Braunschweig,
Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.
1865.

Ankündigung.

Mit diesen vier Lieferungen schliesst das grossartige Unternehmen eines Handwörterbuches der reinen und angewandten Chemie ab, ein Unternehmen voller Schwierigkeiten und Mühen, aber auch voll Seegen und Nutzen für die Wissenschaft. Begonnen von den Herren v. Liebig, Wöhler und Poggendorff, fortgesetzt von Herrn Professor Kolbe, ist es jetzt unter der Redaction von Herrn Professor v. Fehling zu Ende geführt. Kein anderes Volk der Erde hat für die Chemie ein ähnliches Werk aufzuweisen.

Der ausserordentliche Nutzen eines Wörterbuches der Chemie tritt in dem Prospectus, sowie in dem Werke selbst, klar hervor, ja es ist ein solches Werk für unsere Zeit, der das Studium und die praktische Anwendung der Chemie in den verschiedensten Sphären des Lebens so unabweisbares Bedürfniss geworden ist, nicht zu entbehren.

Der grosse Namen, welchen sich das Werk seit seinem ersten Erscheinen erworben, die weite Verbreitung, welche es gefunden, lassen erwarten, dass auch die zu Endeführung unter Betheiligung der ausgezeichnetsten Kräfte, den verdienten Beifall finden wird.

Ein Supplementband wird die neuesten Ergebnisse der Wissenschaft nachtragen und im Laufe des folgenden Jahres zu erscheinen beginnen.

Das Werk ist durch zahlreiche Abbildungen in Holzstich illustrirt; der erste Subscriptions-Preis jeder Lieferung von 8 Bogen in Lexikon-Format ist $^2/_3$ Thlr.

Braunschweig, im December 1864.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verzeichniss der Herren Verfasser

der Artikel in den vorliegenden (zweiundsechszigsten bis fünfundsechszigsten) Lieferungen des Handwörterbuchs der Chemie.

Professor Dr. Bolley in Zürich	bezeichnet:	*By.*
Chemiker Brandes in Braunschweig	»	*Bs.*
Professor Dr. von Fehling in Stuttgart	»	*Fe.*
Professor Dr. von Gorup-Besanez in Erlangen	»	*G.-B.*
Professor Dr. Kenngott in Zürich	»	*K.*
Professor Dr. Br. Kerl in Clausthal	»	*Kl.* od. *B.K.*
Dr. C. Stammer in Koberwitz	»	*C. S.*
Professor Dr. Strecker in Tübingen	»	*A. S.*
Professor Dr. Varrentrapp in Braunschweig	»	*V.*
Apotheker Weppen in Markoldendorf	»	*Wp.*

Handbuch
der
chemischen Technologie.

In Verbindung
mit
mehren Gelehrten und Technikern
bearbeitet, und herausgegeben von
Dr. P. Bolley,
Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Acht Bände, die meisten in mehre Gruppen zerfallend.

gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Mit Kupfertafeln und in den Text eingedruckten Holzstichen.

Erschienen sind:

Ersten Bandes erste Gruppe: Die chemische Technologie des Wassers. Vom Herausgeber. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 24 Sgr.

Ersten Bandes zweite Gruppe: Das Beleuchtungswesen. In zwei Abtheilungen. Vom Herausgeber und Dr. G. Wiedemann, Professor am Polytechnicum zu Braunschweig. Mit Kupfertafeln und 231 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 Thlr.

Zweiten Bandes erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 1 Thlr.

Zweiten Bandes zweite Gruppe: Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Von Dr. Hugo Fleck, Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medicinischen Academie zu Dresden. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr.

Dritten Bandes erste Gruppe: Die Glasfabrikation. Von W. Stein, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Dresden. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 10 Sgr.

Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel, Lehrer der Chemie und Technologie an der Königl. Kreis-Gewerbeschule zu Nürnberg. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Mit 158 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 1 Thlr. 20 Sgr.

Jede Gruppe erscheint selbständig und ist für sich verkäuflich. Ein Erscheinen der Gruppen in bestimmter Reihenfolge ist nicht beabsichtigt.

Dieses Werk hat seit Jahren die Thätigkeit des Herrn Herausgebers, der Herren Mitarbeiter und des Verlegers lebhaft in Anspruch genommen. Es darf dem technischen Publikum nach Plan, Ausführung der Bearbeitung, Ausstattung und Preis empfohlen werden.

Es ist bei dem raschen Vorschreiten der chemischen Technologie ein entschiedenes Bedürfniss geworden, das zerstreute reichhaltige Material, welches die technische Literatur in den letzten Jahren lieferte, zu sammeln, zu sichten und das Brauchbare übersichtlich zu ordnen. Nur der geringere Theil der Thatsachen, durch welche sich der Umschwung in den Gewerben kund giebt, findet sich ohne Entstellung in technischen Zeitschriften, und was verschwiegen, was zu viel gesagt ist, lässt sich nur durch eigene Beobachtung oder persönliche Beziehung zu kundigen Praktikern herausfinden.

Es stellt sich das vorliegende Werk folgende Aufgaben durch die angegebenen Mittel:

1. Klare und vollständige Darlegung des heutigen Zustandes sämmtlicher auf Chemie gegründeten Gewerbe.

2. Nur durch Theilung des umfangreichen Stoffes unter verschiedene Bearbeiter kann mit Zuversicht der Aufgabe genügt werden, sich der Praxis so nahe als möglich anzuschliessen. Sämmtliche Mitarbeiter stehen der Materie der von ihnen übernommenen Abtheilungen des Werkes entweder durch Praxis oder specielle Beobachtung nahe.

3. Das Werk wird in acht Bänden, von denen die Mehrzahl in einzelne Gruppen zerfällt, erscheinen.

4. Diese Gruppen sollen, mindestens die grösseren, für sich verkäuflich sein und so dem technischen Publikum das jede einzelne Industrie zunächst interessirende Material thunlichst leicht zugängig gemacht werden.

5. Der Preis wird, einschliesslich der reichsten Illustration durch zahlreiche Abbildungen, durchschnittlich nicht über $2\frac{1}{2}$ Sgr. pro Bogen in gross Octav-Median betragen.

6. Die rasche Erscheinung ist durch das Zusammenwirken vieler und ausgezeichneter Kräfte gesichert.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Die Metallurgie.

Gewinnung und Verarbeitung der Metalle und ihrer Legirungen, in praktischer und theoretischer, besonders chemischer Beziehung.

Von

John Percy, M. D., F. R. S.,

Professor der Metallurgie an der „Government School of mines" zu London.

Uebertragen und bearbeitet

von

Dr. F. Knapp und Dr. H. Wedding.

Autorisirte deutsche Ausgabe unter directer Mitwirkung des englischen Verfassers.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

Erster Band: **Die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen und den Schlacken, die Lehre von den Brennstoffen und den feuerfesten Materialien als Einleitung, und die Metallurgie des Kupfers, des Zinks und der Legirungen aus beiden.** Bearbeitet von Dr. F. Knapp, Professor der technischen Chemie und Metallurgie am Polytechnicum zu Braunschweig. Mit 180 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 Thlr.

Zweiter Band: **Die Eisenhüttenkunde.** Bearbeitet von Dr. Hermann Wedding, Königl. Preuss. Bergassessor und Docenten der Hüttenkunde und Probirkunst an der Berg-Academie zu Berlin. Mit über 250 in den Text eingedruckten Holzstichen. Erschienen ist: erste Lieferung, Preis 16 Sgr.

Obwohl die Zurückführung der Gewinnung der Metalle und der Hüttenprocesse auf ihre mechanische Grundlage verhältnissmässig viel weiter vorgeschritten ist als die Zurückführung derselben auf die chemischen Gesetze, so hat die wissenschaftliche Chemie doch die chemische Erkenntniss der hüttenmännischen Praxis in ihren schnellen Fortschritt mit hineingezogen. Bei dem in Folge dessen angesammelten überreichen Materiale war es daher längst an der Zeit, das in den Zeitschriften, Monographien u. s. w. aufgehäufte Wissen zu sammeln und in einer systematischen Darstellung zur übersichtlichen Anschauung zu bringen und so einen Anschluss der neuen wissenschaftlichen Errungenschaft an unsere vorhandenen classischen Werke, zunächst die Metallurgie von Karsten, zu gewinnen. In der Metallurgie von Scheerer hatte sich der Verfasser diese Aufgabe gestellt, nämlich das allseitig angewachsene Material mit vorwiegender Rücksicht auf die chemischen Principien zu ordnen und einzureihen. Leider sind der Fortsetzung des trefflichen Werkes allzufrüh äussere Hindernisse durch die veränderte Stellung des Verfassers in den Weg getreten. Obwohl nun das Feld inzwischen nicht unbearbeitet geblieben ist, so hat doch eine dem Scheerer'schen Buche entsprechende zum Stellvertreter desselben geeignete Arbeit bis jetzt vergebens auf sich warten lassen. Erst nach einem Zwischenraume von 14 Jahren ist jenseits des Kanals ein Werk von John Percy, dem ersten Metallurgen Englands, erschienen, welches in jeder Beziehung berufen sein dürfte, die Lücke würdig auszufüllen. Bei den ausgebreiteten Kenntnissen des Verfassers, bei seiner Stellung als Lehrer an der Bergschule zu London, bei den zahlreichen Verbindungen mit der metallurgischen Praxis durch seine Schüler, vorzugsweise aber bei dem gründlichen Studium, welches dieser hervorragende Gelehrte und Kenner der Praxis auch unserer vaterländischen Literatur zugewendet hat, — fügt sich sein Werk der bestehenden Lücke in der letzteren so natürlich und organisch ein, dass eine Bearbeitung wie wir sie dem deutschen Publicum bieten, den Werth eines deutschen Originalwerkes ersetzt.

Der erste vorliegende Band des Werkes behandelt in dem angeführten Sinne die Lehre von den metallurgischen Processen im Allgemeinen und den Schlacken, dann die Lehre von den Brennstoffen und den feuerfesten Materialien als Einleitung, endlich die Metallurgie des Kupfers, des Zinks und der Legirungen aus beiden, denn auch auf die Legirungen der Metalle hat der Verfasser seine Arbeit ausgedehnt.

Der zweite Band umfasst die Metallurgie des Eisens mit seinem reichhaltigen bis in die neuesten Entwicklungen dargestellten Stoffe.

Die deutsche Bearbeitung, bei der man sich übrigens so treu als möglich dem Original angeschlossen, erfreut sich der directen Unterstützung des Verfassers und für die Fälle, wo der speciell deutsche Gesichtspunkt Zusätze eines in der Praxis stehenden Gelehrten erheischt, — der Mitwirkung des Herrn Professor Fritzsche von der Bergakademie in Freiberg.

BSB Bayerische StaatsBibliothek
MDZ Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Liebig, Justus von, 1803-1873 / Fehling, Hermann Christian <<von>> /
Liebig, Justus <<von>>

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie

Bd.: 9

Braunschweig 1864

Chem. 210 h-9
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073223-5